UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DES SCIENCES

N° D'ORDRE : 97

SÉRIE : U

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(MENTION : SCIENCES)

PAR

LUCIEN HEMMER

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. S.

DIPLÔMÉ DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DU PÉTROLE ET DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

1re THÈSE : Contribution à l'étude de l'essai de désémulsion des huiles de graissage minérales.

2e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 5 mai 1932 devant la Commission d'examen.

25 JUIN 1932

MM. R. ROMANN, *président;*
G. HUGEL, *examinateur;*
H. WEISS, *examinateur.*

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1932

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DES SCIENCES

N° D'ORDRE : 97

SÉRIE : U

THÈSES

PRÉSENTÉES

À LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

(MENTION : SCIENCES)

PAR

LUCIEN HEMMER

INGÉNIEUR-CHIMISTE I. C. S.

DIPLÔMÉ DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DU PÉTROLE ET DES COMBUSTIBLES LIQUIDES

1re THÈSE : Contribution à l'étude de l'essai de désémulsion des huiles de graissage minérales.

2e THÈSE : Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le mai 1932 devant la Commission d'examen.

25 JUIN 1932

MM. R. ROMANN, *président;*
G. HUGEL, *examinateur;*
H. WEISS, *examinateur.*

PARIS

IMPRIMERIE NATIONALE

1932

FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG.

Doyen.....	E. ROTHÉ, professeur de physique du globe.	
Doyens honoraires.	E. BATAILLON, P.-Th. MULLER.	
Professeurs honor^{res}	FRÉCHET, G. FRIEDEL, H. GAULT, GIGNOUX et H. VILLAT.	
Professeurs.....	G. VALIRON.....	Analyse supérieure.
	P. WEISS.....	Physique générale.
	H. OLLIVIER.....	Physique générale.
	L. HACKSPILL	Chimie minérale.
	E. TOPSENT.....	Zoologie et anatomie comparée.
	C. HOUARD.....	Botanique.
	E. TERROINE	Physiologie générale.
	J. DE LAPPARENT....	Minéralogie et pétrographie.
	E. CHATTON.....	Biologie générale.
	R. THIRY.....	Mécanique rationnelle.
	G. CERF.....	Calcul différentiel et intégral.
	G. DUBOIS.....	Géologie et paléontologie.
	G. RIBAUD.....	Physique expérimentale.
	P. FLAMANT.....	Mathématiques générales.
	E. CORNEC.....	Chimie générale.
	M. FAILLEBIN.....	Chimie organique.
	A. DANJON.....	Astronomie.
	P. DE BEAUCHAMP...	Biologie générale.
	L. BOUNOURE.....	Zoologie.
	G. FOEX.....	Physique générale.
	H. CHERMEZON.....	Botanique.
	G. REMPP.....	Physique du globe.
	R. ROMANN.....	Chimie physiq. et électrochimie.
	J. LACOSTE.....	Physique du globe.
	H. MILLOUX.....	Mathématiques.
Chargés de cours et Maîtres de conférences....	Ch. STAEHLING.....	Chimie appliquée.
	G. HUGEL.....	Chimie du pétrole.
	H. WEISS.....	Physico-Chimie du pétrole.
	A. ROUSSEL.....	Mathématiques générales.
	P. SOLEILLET.....	Physique mathématique.
	R. BONNET.....	Physique et chimie biologiques.
	A. CHRÉTIEN.....	Chimie appliquée.
	J. JUNG.....	Géologie du pétrole.
	J. MARESQUELLE...	Botanique.
	H. CARTAN.....	Mathématiques.
	N.....	Minéralogie.
Secrétaire.....	G. CUVIER.	

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

À MES CHERS PARENTS

TÉMOIGNAGE D'AFFECTION
ET DE RECONNAISSANCE

À MON MAÎTRE

M. HENRI WEISS,

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE NATIONALE DU PÉTROLE

HOMMAGE

DE RESPECTUEUSE GRATITUDE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548008_0031

Le présent travail a été effectué au laboratoire de chimie physique de l'École nationale du Pétrole sous la direction de M. Weiss.

Que M. le professeur H. Weiss veuille bien agréer ici l'expression de ma très vive gratitude pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail, pour les conseils éclairés qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je tiens à remercier M. E. Vellinger, chef de laboratoire, qui m'a initié si aimablement à la pratique de la physico-chimie du pétrole.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION

A L'ÉTUDE DE L'ESSAI DE DÉSÉMULSION

DES HUILES DE GRAISSAGE MINÉRALES

SOMMAIRE.

Introduction.

Première partie.

Étude des conditions de formation et de stabilité des émulsions.

I. Technique.

II. Étude de quelques facteurs influant sur la vitesse de désémulsification.

a. Variation des proportions huile-solution aqueuse;

b. Variation de la durée d'agitation;

c. Variation de la composition de la solution aqueuse; influence du P_H;

d. Influence de la vitesse d'agitation sur les conditions de formation des émulsions.

III. Influence des propriétés physiques et physico-chimiques des huiles sur la vitesse de désémulsification des émulsions huile-solution aqueuse :

a. Influence de la viscosité des huiles;

b. Influence de la différence de densité des deux liquides à émulsionner;

c. Influence de la tension interfaciale;

d. Influence de quelques électrolytes :

1. Action de la soude;
2. Action de ClNa et du ClK.

e. Influence de la température;

f. Influence du degré de raffinage des huiles sur la vitesse de désémulsification.

IV. Influence des propriétés physiques et physico-chimiques des huiles sur la vitesse de désémulsification des émulsions solution aqueuse-huile:

a. Influence de la viscosité des huiles;

b. Influence de la différence de densité des deux liquides à émulsionner;

c. Influence de la tension interfaciale;

d. Influence de quelques électrolytes :

1. Action de la soude;
2. Action du ClNa et du ClK.

e. Dosage de l'eau restée dans l'huile sous forme d'une dispersion très fine, après la désémulsification;

f. Influence de la température.

V. Conditions d'application de l'essai de désémulsion.

Deuxième partie.

Tension interfaciale et émulsibilité.

I. Variation de la tension interfaciale et de l'émulsibilité de quelques huiles minérales neuves en fonction du P_H de la solution aqueuse.

II. Influence de l'altération en service d'huiles minérales sur la variation de la tension interfaciale et de l'émulsibilité à différents P_H de la solution aqueuse.

III. Tension interfaciale et émulsibilité d'huiles minérales altérées artificiellement.

Conclusions.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DES CONDITIONS DE FORMATION ET DE STABILITÉ DES ÉMULSIONS

INTRODUCTION.

Les perfectionnements réalisés dans la construction des turbines à vapeur modernes permettent de réaliser des vitesses de rotation et des puissances considérables. Les différents organes étant soumis à de plus grands efforts on exige des huiles de graissage des qualités de plus en plus poussées. La permanence du bon fonctionnement est presque exclusivement affaire d'un graissage très soigné. Ce graissage est en effet chose délicate en raison du rôle que l'huile est appelée à jouer. Elle doit assurer à la fois la lubrification, la protection des surfaces frottantes et leur refroidissement.

Dans la pratique on a observé que l'élévation de température, le contact prolongé de l'huile assurant le graissage avec les différents métaux, l'eau et l'air produisent une altération de l'huile. Des dépôts se forment et l'acidité de l'huile augmente, acidité qui est due à une oxydation partielle.

Les produits des réactions d'altération se composent de groupements actifs qui se concentrent dans les couches interfaciales. En présence d'eau certains groupements actifs se rassemblent dans l'interface huile-solution aqueuse et favorisent la formation d'émulsions dont ils assurent la stabilité.

Les huiles fortement altérées sont susceptibles d'entraver la circulation régulière de l'huile dans le système de graissage. Les dépôts obstruent les canaux graisseurs. La viscosité des émulsions augmente avec la concentration pour former finalement une masse pâteuse connue dans l'industrie sous le nom de « mayonnaise », qui empêche tout graissage.

De nombreux auteurs ont recherché des méthodes pour déterminer la résistance à l'émulsibilité.

Les premiers essais effectués dans ce but consistaient à agiter vigoureusement de l'huile et de l'eau distillée à volumes égaux, et à une température donnée. La durée d'agitation était variable (1) Pour apprécier la qualité de l'huile on mesurait le volume de l'huile ou d'eau séparé après un certain temps d'attente.

Bancroft, Ostwald, Lewis, Donnan, Pickering, Potts, Clow Bathnagar ont beaucoup contribué à la connaissance des émulsions. Leurs travaux ont été faits plutôt dans un intérêt théorique.

Ils opéraient surtout sur des émulsions stabilisées par différents agents : savons, colloïdes, graphite et quartz finement divisés. Les méthodes employées par ces auteurs ne pouvaient servir dans le but pratique visé.

La méthode à la vapeur d'eau élaborée par Bryan et Conradson (2) est très répandue dans les laboratoires industriels. Elle consiste à émulsionner l'huile à l'aide d'un courant de vapeur d'eau. Dans cette méthode les auteurs ont essayé de se rapprocher des conditions de la pratique. Les émulsions des turbines à vapeur sont effectivement occasionnées en grande partie par les fuites de vapeur.

Mais dans bien des cas on a dû se rendre compte que les résultats obtenus par cette méthode ne correspondaient pas aux résultats de la pratique.

Pour avoir des données précises et comparables il faut que tout d'abord les conditions expérimentales soient bien définies et que la méthode soit sensible. Or si nous examinons de près la méthode par la vapeur d'eau on s'aperçoit facilement que les conditions expérimentales sont mal définies. En effet l'émulsion est produite par le passage de la vapeur d'eau à travers l'huile. Si la température de l'huile est inférieure à celle de la vapeur, il y a condensation partielle. L'augmentation du volume d'eau de condensation dépend de la température et de la vitesse de passage de la vapeur. Or pour des essais courants, il n'est pas aisé de maintenir la vitesse de passage de la vapeur et la température de l'émulsion constante d'un essai à l'autre. Ce qui fait que la concentration de l'émulsion en eau et la température sont sujettes à des variations non négligeables. En outre les différences de viscosité des huiles ont une influence sur la vitesse de désémulsification malgré la température relativement élevée (70 à 80°) pour laquelle ces différences de viscosité sont notablement réduites.

Pour nous rendre compte de la maniabilité de cette méthode, nous avons fait un certain nombre d'essais avec des huiles de différentes qualités. Les émulsions ainsi obtenues avec des huiles peu visqueuses étaient d'autant moins stables que la densité était plus faible.

Pour les huiles visqueuses les résultats ne permettaient de les classer, ni suivant leur densité ou leur viscosité, ni suivant les propriétés émulsives. La trop grande discordance entre les résultats était incontestablement due à la variation de la température

d'un essai à l'autre et au fait qu'il était impossible d'avoir toujours le même volume d'eau de condensation. Un autre facteur à prendre en considération est le P_H de l'eau de condensation. L'eau distillée a ordinairement un P_H 5,5. L'eau de condensation peut atteindre un P_H alcalin par suite de la dissolution de l'alcali du verre. Ceci a d'autant plus d'importance que suivant cette méthode on mesure ordinairement la quantité d'émulsion stable après un certain temps d'attente. Cette émulsion qui peu à peu abandonne la plus grande partie de son huile devient pelliculaire. Or l'action des P_H alcalins est très sensible sur ces émulsions.

La méthode par la vapeur telle qu'elle est pratiquée n'est guère plus sensible que les premiers essais d'émulsibilité qui ont été faits. Dans ces émulsions, produites par la vapeur d'eau, la phase dispersée se trouve dans un état de plus fine division que si l'on agite simplement les deux phases. Nous verrons par la suite que plus une huile est mauvaise plus la tension interfaciale est basse même à des P_H bas. En outre, plus la tension interfaciale est basse, plus la facilité de dispersion est grande et plus la durée de séparation des deux liquides est grande. Il semble donc possible de trouver des différences de stabilité suivant la qualité des huiles en se servant de cette méthode. Cependant on opère à une température de 70° à 80° environ ce qui diminue considérablement la stabilité des émulsions et en même temps la sensibilité de la méthode. Staeger (3) en ajoutant un peu de solution de soude à l'huile avant de faire passer de la vapeur, a remédié en quelque sorte à ce manque de sensibilité. Cependant les erreurs ne restent pas moins importantes, vu que les autres conditions expérimentales sont encore mal déterminées. En outre Staeger a trouvé un cas (3) (huile *c* fig. 22) où l'émulsion obtenue avec la solution de soude dont le P_H correspondait à 12 environ était beaucoup moins stable que celle obtenue avec de l'eau distillée. Or nous verrons (chapitre : Influence des électrolytes sur la vitesse de désémulsification) que ce P_H est situé dans la région critique où la soude peut se comporter comme un antiémulsif.

La nécessité de définir plus exactement les conditions de travail s'est fait sentir et l'on est revenu au mode de formation des émulsions par agitation mécanique. Herschel a introduit la méthode d'agitation à la palette (4). Il avait pour but d'élaborer une méthode simple, rapide, suffisamment précise et qui permettrait d'exprimer la résistance à l'émulsification d'une huile par une simple

valeur numérique. la valeur numérique représentant le taux maximum d'huile séparée par heure. Par exemple, si cinq minutes après l'agitation il y a 8 centimètres cubes séparés, le « rate of settling » par heure est égal à $8 \times 60 : 5 = 96$.

Après 6 minutes	10	centimètres cubes	=	100.
— 7 —	13	—		112.
— 8 —	15	—		112.
— 9 —	16	—		107.

Le maximum de « rate of settling » serait dans ce cas 112.

Ainsi à une huile très peu émulsible correspondrait une valeur élevée pour le maximum de « rate of settling » par heure.

A la suite de l'étude de la variation des proportions huile-eau, Herschel a adopté comme proportions huile-eau : 20/40. Or nous allons constater qu'en faisant varier le rapport huile-eau on passe par une zone de transition, variable suivant les propriétés des huiles. Cette zone serait située entre 24 et 76 p. 100. Mais pratiquement la zone est différente, car ces limites dépendent elles-mêmes des propriétés physico-chimiques de l'huile ainsi que des conditions d'agitation.

L'auteur affirme que dans ces conditions on obtient une émulsion eau-huile, mais il rend attentif au fait qu'une émulsion inverse peut se produire notamment avec des huiles visqueuses. Ceci nous montre que dans ces conditions on se trouve juste dans la zone de transition où les deux types d'émulsion peuvent se former et rien ne prouve que, si l'on opère dans ces conditions avec des huiles peu visqueuses, il n'y ait pas partiellement formation d'émulsion double.

On distingue en effet deux types d'émulsion suivant que l'huile ou la solution aqueuse forment la phase dispersée. Nous appellerons émulsion huile-solution aqueuse celle dans laquelle l'huile forme la phase dispersée; l'autre est appelée émulsion solution aqueuse-huile. Nous avons pu observer encore deux autres formes d'émulsion se composant l'une (celle qu'on a rencontrée le plus fréquemment) d'une émulsion solution aqueuse-huile dispersée dans la solution aqueuse et l'autre d'une émulsion huile-solution aqueuse dispersée dans l'huile. Il peut en résulter des erreurs systématiques. Aux erreurs dues aux différences de viscosité en corrélation avec les proportions des deux phases et la vitesse d'agitation, s'ajoutent encore celles qui se rapportent au phénomène de dése-

mulsification et dont cette méthode ne tient aucun compte. Cela est d'autant plus grave qu'on est très souvent en présence du type d'émulsion eau-huile et que dans ce cas l'influence de la viscosité est très importante. Quant aux variations de la vitesse de séparation des deux phases dues aux différences de densité des huiles, elles sont peu importantes, puisqu'on opère toujours avec de l'eau distillée. La sensibilité de la méthode telle qu'elle a été pratiquée jusqu'à présent ne peut pas être très grande étant donné que le P_{II} de l'eau distillée n'est que de 5,5. En effet nous verrons qu'à des P_{II} faibles et moyens les différences des vitesses de séparation des deux phases sont très faibles. Or le mode de représentation adopté par Herschel indique bien des différences d'émulsibilité notables entre les différentes qualités des huiles. Mais ces différences sont affectées d'erreurs amplifiées par ce mode de représentation et qui donnent aux résultats une grande incertitude. Cet essai n'a d'ailleurs pas toujours été fait selon les prescriptions de l'auteur. Aussi, a-t-on souvent employé des volumes égaux des deux liquides et mesuré le temps nécessaire à la séparation d'un certain volume d'huile ou d'eau.

On s'est rendu compte peu à peu que les résultats obtenus étaient bien insuffisants. En considérant les erreurs provenant des variations des propriétés physiques d'une huile à l'autre, il est impossible d'exprimer la qualité d'une huile par une valeur numérique en se basant sur l'essai d'émulsibilité. A cet effet il faudrait déjà ramener la viscosité ainsi que la densité de l'huile à une valeur standard. C'est d'ailleurs ce à quoi nous avons été obligé de recourir.

Dans ces derniers temps on a employé en Angleterre une autre méthode. Elle consiste à émulsionner l'huile avec de l'eau, d'attendre la désémulsification et après un temps d'attente suffisant, de doser la quantité d'eau finement divisée restée dans l'huile. Il est vrai que la quantité d'eau restée dans l'huile dépend de sa qualité. Cependant plus une huile est visqueuse et dense plus les fines gouttelettes d'eau s'en séparent difficilement. Il y a donc là encore des causes d'erreurs non négligeables.

Enfin toutes ces méthodes ont été considérées comme impuissantes à donner des résultats correspondant aux observations faites dans la pratique si bien que l'essai d'émulsibilité a été supprimé dans un certain nombre de cahiers des charges. Il a été remplacé dans certains laboratoires d'essais par l'indice d'acide et de

saponification. Certains auteurs comme Staeger, Rogers et Millers (3) etc., ont en effet constaté que l'émulsibilité d'une huile augmente avec son acidité.

H. Weiss et E. Vellinger (4) ont montré, par des essais sommaires, que l'émulsibilité augmente lorsque la tension interfaciale diminue, et, que pour des P_H élevés de la solution aqueuse les huiles sont plus émulsibles que pour de bas P_H. Dans ce cas la tension interfaciale est beaucoup plus basse aux P_H élevés qu'aux P_H bas. En examinant les nombreuses publications de Bathnagar, Pickering, Donnan (6), etc., on constate que la stabilité des émulsions, obtenues en se servant de solutions de savons de concentrations croissantes dans l'huile ou dans la solution aqueuse, augmente à mesure que la tension interfaciale baisse. D. M. Simm (7) a mesuré le pouvoir émulsionnant de solutions de savons en fonction de la tension interfaciale (méthode à la goutte). De même Schindler (8) a étudié l'influence de quelques agents d'émulsification (OHNa, savons) sur la tension interfaciale. Il a étudié la stabilité des émulsions d'une huile minérale pure puis de l'huile d'olive en fonction du P_H de la solution aqueuse. Il montre que pour l'huile minérale le P_H n'a pas d'influence sur la stabilité de l'émulsion tandis que pour l'huile d'olive la stabilité à P_H élevé est plus grande qu'à bas P_H. Christie Smith et I. C. Dow (9) ont étudié l'émulsibilité en fonction de la tension interfaciale (méthode à la goutte). Ils en concluent que l'émulsibilité comprend deux facteurs distincts :

1° Facilité de formation des émulsions;

2° Stabilité des émulsions.

Ils soutiennent que la tension interfaciale n'influe que sur la facilité de formation des émulsions. En outre Bechhold et Silbermann (10) affirment que les faibles tensions interfaciales ne déterminent pas la stabilité des émulsions. Cependant il est admis par la plupart des auteurs que la dispersion est d'autant plus fine que la tension interfaciale est plus basse. D'où accroissement énorme de la surface et par suite une quantité de substances actives adsorbées (11) très grande. Or dans l'étude de la stabilité des émulsions il n'y a pas que ce seul facteur à envisager. F. G. Donnan et H. E. Potts (6) ont montré que, pour obtenir un maximum de stabilité des émulsions avec des solutions aqueuses de différents savons, il faut réaliser une concentration optima variable avec la

nature de l'acide gras. Il existe en outre l'action antagoniste des sels neutres (W. Seifriz, Ostwald, Clows, etc.) [10]. D'autre part certaines substances adsorbées peuvent agir rien que par le phénomène de protection (18).

Les auteurs qui s'étaient efforcés d'étudier les conditions de formation et de stabilité des émulsions sont nombreux. Des travaux de la plupart d'entre eux ressort bien que la tension interfaciale est un des facteurs principaux régissant la stabilité des émulsions. Malheureusement, les conditions de travail trop différentes et les indications trop sommaires de certains auteurs, ne permettent pas de les prendre en considération.

D'après ce qui précède, notre travail se divisera en deux parties. Dans la première partie on étudiera l'influence des propriétés physico-chimiques des huiles sur la vitesse de désémulsification et les conditions dans lesquelles il faut travailler avec un dispositif analogue à celui de Herschel pour obtenir des résultats convenables.

La deuxième partie comprendra l'étude comparative de l'émulsibilité et de la tension interfaciale d'huiles minérales.

I. — Technique.

Pour faire l'étude de la désémulsibilité, nous avons adopté un dispositi fanalogue à celui employé dans de nombreux laboratoires industriels (4).

L'appareil se compose d'un moteur électrique fixé solidement sur un support, l'axe du moteur étant dans la position verticale. Sur l'extrémité inférieure de l'axe du moteur est sertie la tige de la palette et sur l'autre extrémité de l'axe est vissé un indicateur de vitesse à tube d'huile. Au niveau de l'extrémité inférieure de la palette se trouve un anneau de butée fixé au support. Un cylindre en verre gradué de 2,7 cm. de diamètre intérieur passant à travers l'anneau de butée, vient s'appuyer par son pied contre la face inférieure de l'anneau. Une simple pince à vis fixée elle-même au support permet de maintenir le cylindre solidement et concentriquement à la tige de la palette. L'étalonnage du tube indicateur de vitesse a été fait préalablement à l'aide d'un compteur à tours ordinaire. A cet effet nous avons noté le déplacement du ménisque formé par l'huile à l'intérieur du tube en fonction de la vitesse de rotation du moteur. Ce procédé permet de lire la vitesse de rotation à 50 tours près à n'importe quel moment pendant l'agitation. Pour les essais effectués à température supérieure à 20 degrés le cylindre est entouré d'un manchon en verre. L'espace entre le cylindre et le manchon est rempli d'huile. Ce manchon d'huile suffit pour empêcher une baisse de température trop forte pendant l'agitation.

On verse une certaine quantité de solution aqueuse dans le cylindre. Puis on complète avec de l'huile jusqu'à ce que la palette soit juste immergée lorsque son extrémité inférieure touche le fond du vase.

Le cylindre est mis en place de sorte que l'extrémité inférieure de la palette soit à 2 ou 3 millimètres du fond. On fait tourner la palette, qui produit le brassage des deux phases. Il importe d'obtenir une bonne dispersion ce qui nécessite une agitation suffisamment violente.

Une vitesse d'agitation trop lente donne lieu à une émulsion peu homogène. Les gouttelettes de la phase dispersée de diamètres très

différents provoquent une séparation progressive. Sous l'influence de la poussée hydrostatique les gouttelettes se déplacent de moins en moins vite suivant leur diamètre décroissant, d'où difficulté d'observer des surfaces de séparation nettes. Quant à la durée d'agitation elle aura au moins au début une influence sur l'homogénéité de l'émulsion produite. C'est pourquoi il faut choisir une durée d'agitation suffisante, et constante pour tous les essais.

L'agitation étant terminée on enlève le cylindre en le faisant glisser vers le bas à travers l'anneau de butée. On le place sous la palette afin de recueillir l'émulsion adhérente à cette dernière. Peu à peu les deux phases se séparent et l'on observe trois couches. La couche supérieure est de l'huile désémulsionnée; la couche intermédiaire est de l'émulsion proprement dite et la troisième enfin, une partie de la solution aqueuse séparée. Il en résulte deux zones de séparation : l'une huile-émulsion, l'autre émulsion-solution aqueuse. A mesure que la désémulsification progresse ces deux zones se rapprochent l'une de l'autre. Le déplacement de ces zones de séparation, a été choisi comme critérium dans l'étude de la stabilité des émulsions. Il importe en premier lieu que ces zones soient assez nettes. Or la netteté des zones est différente selon le type d'émulsion. En général la zone de séparation émulsion-solution aqueuse est très nette, tandis que l'autre est très souvent floue. Dans le cas de l'émulsion solution aqueuse-huile, la zone de séparation émulsion-solution aqueuse est non seulement peu nette mais souvent très mal déterminée. Quant à la zone de séparation-huile-émulsion elle peut être très nette dans certains cas. Malheureusement sa netteté est diminuée dans les cas de faibles différences de densité des deux liquides et de viscosité trop élevée de l'huile.

Ainsi pour comparer la stabilité des émulsions on observera le déplacement soit de la zone de séparation huile-émulsion soit de la zone de séparation émulsion-solution aqueuse en notant leur temps de passage devant les divisions de la graduation du cylindre. Les divisions du cylindre représentent des centimètres cubes; on en déduit directement le temps nécessaire pour la séparation d'un volume donné de solution aqueuse ou d'huile. C'est ce qu'on a appelé *vitesse de désémulsification.*

Pour obtenir une constance suffisante dans les résultats de mesure de la vitesse de désémulsification il faut prendre certaines précautions. Nettoyer à sec le cylindre et la palette après chaque

essai avec un torchon propre. Car les petites gouttelettes d'huile adhérant aux parois du cylindre et à la palette sont très riches en p oduits actifs qui rendent les émulsions plus stables. Il peut s'en suivre des différences très appréciables dans les résultats. D'autre part il faut prendre soin de mesurer très exactement les quantités de solution aqueuse et d'huile versées dans le cylindre ; surtout si l'on opère avec de faibles quantités de liquides. On a avantage à prendre comme vitesse de désémulsification le temps nécessaire à la séparation d'environ 90 p. 100 de l'une ou l'autre des phases par rapport au volume initial de la phase considérée. Dans ces conditions on peut presque toujours observer des zones de séparation suffisamment nettes, même si la vitesse de désémulsification est très grande. En outre la sensibilité de la méthode atteindra son maximum, sans que la constance des résultats soit influencée.

Pour les essais de désémulsification à différentes températures on chauffe séparément dans un grand récipient rempli d'eau, l'huile, la solution aqueuse et le cylindre entouré de son manchon d'huile. La température désirée atteinte, on verse l'huile et la solution aqueuse en proportions voulues dans le cylindre et on produit l'agitation. Après l'agitation on replonge le cylindre dans le bain d'eau chaude et on attend la désémulsification. Cette manière d'opérer est très simple, rapide et suffisante pour avoir des résultats convenables.

La détermination du type d'émulsion a été faite en colorant l'huile avec du Soudan III et en observant une goutte de cette émulsion colorée sous le microscope. Dans le cas de l'émulsion huile-solution aqueuse on observe facilement que des gouttelettes d'huile colorée nagent dans la solution aqueuse incolore. L'inverse est observé pour les émulsions solution aqueuse-huile. En outre nous avons pu constater que dans la plupart des cas il était facile de se rendre compte du type d'émulsion par l'aspect de la partie d'huile ou de solution aqueuse désémulsionnée, et des zones de séparation.

Nous avons été amené à adopter comme durée d'agitation : cinq minutes, et comme vitesse d'agitation : 2.000 tours-minute. D'autre part nous avons choisi le rapport huile-solution aqueuse égal à $\frac{1}{3}$ pour l'étude de l'émulsion huile-solution aqueuse et $\frac{3}{1}$ dans le cas de l'émulsion solution aqueuse-huile. Quant à la solution aqueuse, elle était composée par un mélange à volumes égaux

des tampons phosphate disodique $\frac{M}{5}$, biphalate $\frac{M}{5}$ et borate $\frac{M}{5}$. Ce tampon universel utilisé par H. Weiss et E. Vellinger permet d'obtenir tous les P_H compris entre 1 et 13 par addition de HCl $\frac{n}{5}$ pour les P_H acides et de OHNa $\frac{n}{5}$ pour les P_H alcalins. Tous ces P_H ont été mesurés à l'électrode à hydrogène Vlès-Vellinger.

II. — Étude de quelques facteurs influant sur la vitesse de désémulsification.

a. *Variation des proportions huile-solution aqueuse* (14).

Dans la plupart des travaux sur l'émulsibilité des huiles les auteurs ont employé des volumes égaux d'huile et de solution aqueuse. Herschel avait fait l'étude de la variation des proportions des deux phases pour sa méthode et adopta le rapport huile-solution aqueuse $\frac{1}{2}$. Nous avons repris cette étude avec une huile très émulsible et une solution aqueuse alcaline à P_H 11. La figure 1 représente les courbes de désémulsification. Les temps de passage de la zone de séparation devant les divisions du cylindre sont portés en abscisse et le volume de la solution aqueuse ou de l'huile séparée en ordonnée.

Au début, la séparation se fait assez rapidement. Une zone de séparation émulsion solution aqueuse très nette se forme peu à peu. Quand, environ 80 p. 100 de la solution aqueuse se trouvent séparés, les courbes changent brusquement de direction pour former un palier (A). Ce changement d'allure brusque de la courbe est de plus en plus net à mesure que le rapport huile-solution aqueuse diminue. A mesure que ce rapport diminue la concentration de la phase dispersée (huile) dans la phase dispersante (solut. aqueuse) diminue. D'où désémulsification rapide d'une grande partie de l'émulsion. Ce premier stade dans la séparation des deux phases se fait sous l'influence de la poussée hydrostatique. A la partie supérieure de l'émulsion la concentration de la phase dispersée augmente et atteind un maximum au moment où le tassement des gouttelettes d'huile est tel qu'elles se touchent. Ce tassement des sphérules est naturellement progressif et se produit d'autant plus

rapidement que la poussée hydrostatique est plus grande. Les gouttelettes ainsi tassées se réunissent peu à peu entre elles et c'est là le phénomène de la désémulsification proprement dit. C'est la résolution de cette émulsion tassée, très concentrée, qui donne lieu au palier. Lorsque le rapport huile-solution aqueuse augmente la quantité de cette émulsion concentrée augmente. Les gouttelettes d'huile se heurtant pendant leur ascension, se résolvent déjà en partie avant d'atteindre les couches tassées où leur résolution se poursuit plus régulièrement. Il en résulte que l'établissement du palier ne se fait que peu à peu (B).

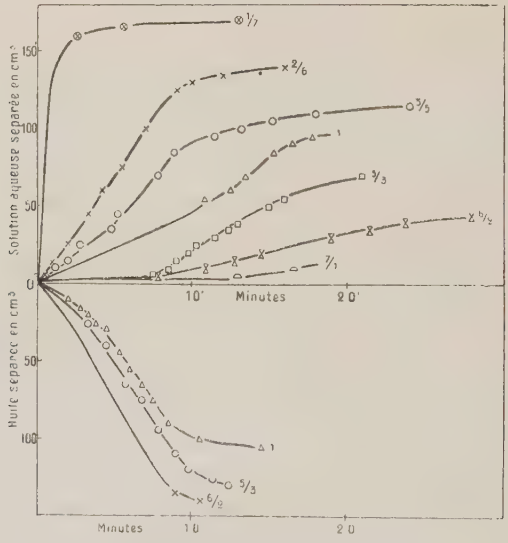

Fig. 1.

Durée de désémulsification en fonction du volume d'huile et de solution aqueuse séparé à P_H 11.

Ces différents stades peuvent être très nettement observés avec une huile d'émulsibilité moyenne et de densité 0,85 environ, émulsionnée dans le rapport $\frac{1}{3}$ avec une solution aqueuse convenable. Pendant le premier stade se produit l'ascension des sphérules d'huile et une zone de séparation émulsion concentrée-émulsion diluée apparaît. Pendant le rassemblement des globules d'huile cette zone de séparation se déplace de haut en bas avec une vitesse décroissante. Après quelques secondes cette zone de sépara-

tion reste fixe. Pendant ce temps la majeure partie des globules restant encore dans la phase aqueuse (émulsion diluée) se rassemble. Après quoi cette zone de séparation commence à se déplacer vers le haut avec une vitesse croissante puis décroissante jusqu'à ce que l'émulsion soit résolue. Dès que le rapport huile-solution aqueuse s'approche de 1, on constate que la dispersion de l'huile en globules devient plus difficile. Il y a en effet d'abord formation d'émulsion solution aqueuse-huile, qui dispersée peu à peu dans la phase aqueuse formera une émulsion double assez grossière. Entre 50 p. 100 et 75 p. 100 d'huile l'émulsion double se maintient avec concentration décroissante de la phase aqueuse dans l'huile. Pour 75 p. 100 d'huile nous sommes en présence d'émulsion solution aqueuse-huile à peu près pure.

En faisant varier le rapport huile-solution aqueuse on passera de l'émulsion huile-solution aqueuse à l'émulsion solution aqueuse-huile par l'intermédiaire d'une zone de transition. Dans la zone de transition il y a formation d'émulsion double. Étant donné cette zone de transition dont les limites sont mal déterminées et qui peuvent varier suivant les propriétés de l'huile et de la solution aqueuse, il faut si l'on veut préparer l'un ou l'autre type d'émulsion, s'écarter suffisamment de cette zone. C'est pour cette raison que nous avons choisi le rapport huile-solution aqueuse égal à $\frac{1}{3}$ pour l'étude de l'émulsion huile-solution aqueuse, et le rapport huile-solution aqueuse égal à $\frac{3}{1}$ pour l'émulsion solution aqueuse-huile. D'autre part nous avons choisi comme vitesse de désémulfication le temps nécessaire à la séparation de 94 p. 100 d'huile ou de solution aqueuse.

b. *Variation de la durée d'agitation.*

Il est logique d'admettre que, pour une vitesse d'agitation donnée, l'homogénéité de l'émulsion dépend de la durée d'agitation. Nous avons déjà indiqué qu'il est nécessaire de produire des émulsions aussi homogènes que possible. Cette influence sur la dispersion uniforme de l'une des phases dans l'autre est en partie causée par le fait que le moteur met un certain temps jusqu'à ce qu'il ait atteint son régime. D'autre part à vitesse de rotation constante l'action dispersive que la palette exerce sur les deux phases augmente encore pendant un certain temps. Nous verrons

plus loin que la viscosité et la tension interfaciale influent sur la dispersion.

Herschel avait prescrit une durée d'agitation de cinq minutes. Un grand nombre d'auteurs ayant travaillé dans des conditions d'agitation toutes différentes indiquent des durées variant entre cinq et trente minutes. Nous avons repris cette étude avec une huile émulsible et une solution aqueuse à P_H 11. la vitesse d'agitation ayant été 1.500 tours. Nous avons constaté qu'il suffit d'agiter pendant cinq minutes. Pour des durées supérieures à cinq minutes la vitesse de désémulsification reste sensiblement constante. Cependant il en est autrement avec des huiles visqueuses. Quand on émulsionne une huile visqueuse (5 poises à 20°) la vitesse de rotation étant de 2.000 tours-minute et l'émulsion produite du type huile-solution aqueuse, on constate que pendant l'agitation la dispersion des gouttelettes devient de plus en plus fine. On voit aisément que l'aspect de l'émulsion change. Elle devient en effet de plus en plus claire. Avec une huile très visqueuse (24 poises à 19°) cet effet est encore plus accentué. Nous avons agité 10 centimètres cubes de cette huile avec 30 centimètres cubes de solution aqueuse à P_H 7. La vitesse de rotation de la palette était de 2.000 tours-minute, et la durée d'agitation de cinq minutes. La quantité de la solution aqueuse qui se trouvait sous la forme d'émulsion solution aqueuse-huile était d'environ 5 p. 100. Après avoir agité pendant une demi-heure il se trouvait environ 15 p. 100 de solution aqueuse sous forme d'émulsion solution aqueuse-huile. Néanmoins nous avons choisi comme durée d'agitation cinq minutes pour la suite de nos essais. C'est pour cette raison et d'autres plus importantes qu'il faut opérer toujours avec de l'huile de même viscosité.

c. *Variation de la composition de la solution aqueuse.* (5)
Influence du P_H.

On a constaté que la composition de la solution aqueuse influe sur la stabilité de l'émulsion. Bryan a trouvé que « l'eau salée » (1) donnait une émulsion plus stable que l'eau distillée. D'autres comme Staeger, ont utilisé des solutions de potasse et de soude et ont trouvé que la stabilité de ces émulsions était supérieure à celles obtenues avec de l'eau distillée.

Nous avons fait quelques séries d'essais avec des solutions acides et alcalines. Le rapport huile-solution aqueuse était $\frac{1}{3}$ (fig. 2).

En suivant le déplacement des zones de séparation huile-émulsion et émulsion-solution aqueuse qui étaient dans ce cas particulièrement nettes, nous avons pu constater que l'eau distillée et la solution d'acide chlorhydrique à P_H 1,4 forment des émulsions peu stables. Les émulsions obtenues avec des solutions alcalines de

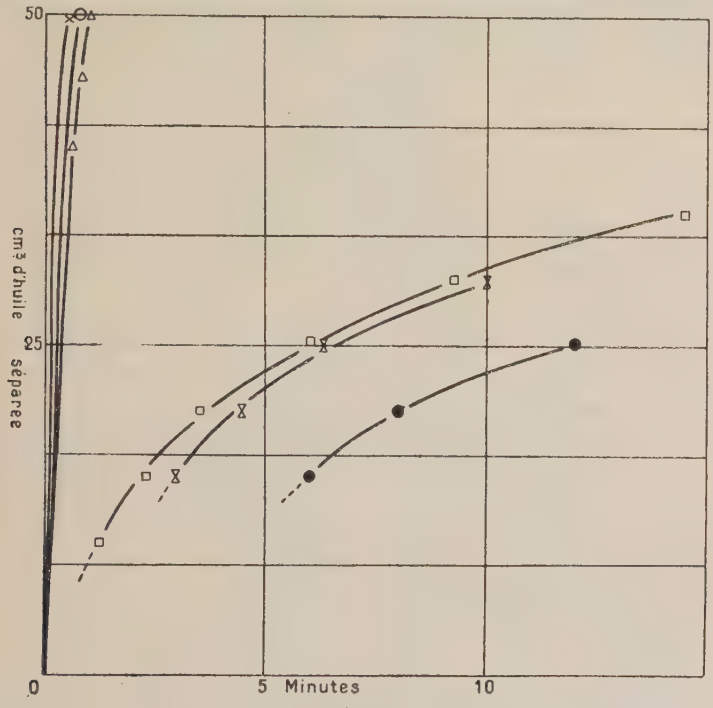

Fig. 2.
Influence de la composition de la solution aqueuse sur la vitesse de déséumulsification.

× P_H 1.4 ClH. | □ P_H 11,0 OHNa.
○ P_H 2,2 ClH. | ⧗ P_H 11,4 OHNa.
Δ Eau distillée. | ● P_H 11,8 OHNa.

concentration croissante avaient une stabilité croissante. En effet la courbe correspondant à l'eau distillée partage le plan en deux régions. La première, très petite par rapport à la seconde, comprend les courbes correspondant aux solutions acides. La deuxième région bien plus étendue est balayée par les courbes correspondant aux solutions alcalines. Ces courbes s'inclinent de plus en plus vers l'axe des abscisses à mesure que la concentration en soude augmente. Dans cette région la stabilité de l'émulsion est très sensible

aux variations de la concentration de la soude. Ainsi l'emploi de soude P_H 11,4 donne lieu à une émulsion de beaucoup plus stable que celle obtenue avec de l'eau distillée. Des essais sommaires effectués par H. Weiss et E. Vellinger ont effectivement montré que des émulsions préparées avec une solution aqueuse à P_H élevé

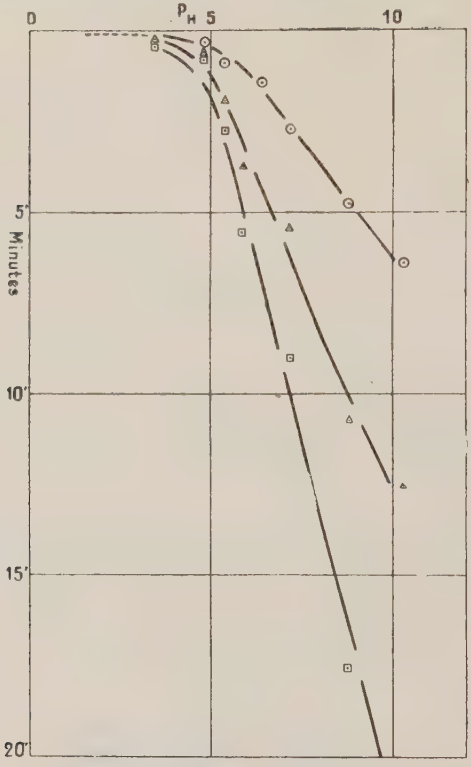

Fig. 3.
Variation de la vitesse de désémulsification en fonction du P_H pour différents volumes de la solution aqueuse séparée.
□ 125 cm³. — Δ 100 cm³. — ○ 50 cm³.

sont bien plus stables que celles préparées avec des solutions aqueuses à P_H bas. Or en nous servant de solutions alcalines à très faible concentration sans tampon il serait difficile de nous placer toujours dans les mêmes conditions d'alcalinité des solutions. Il est avantageux d'employer des solutions aqueuses tampons à différents P_H. On obtient ainsi l'émulsibilité des huiles en fonction du P_H

de la solution aqueuse. La figure 3 nous donne les courbes de désémulsibilité à différents P_H et pour différentes quantités d'eau séparées. Les courbes s'inclinent de plus en plus vers l'axe des abscisses à mesure que le P_H augmente. La vitesse de désémulsification diminue quand le P_H augmente. Nous représenterons ces résultats en portant en abscisse les P_H et en ordonnée le temps nécessaire à la désémulsification d'un certain nombre de centimètres cubes de la solution aqueuse.

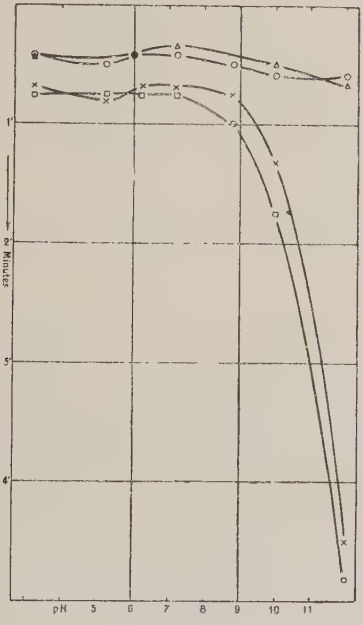

Fig. 4.
Influence du P_H sur la vitesse de désémulsification.
○ Δ } Huiles surraffinées. — × □ } Huiles mal raffinées.

Pour soustraire les mesures de vitesse de désémulsification à l'influence trop considérable de la viscosité nous nous sommes toujours placés dans les conditions d'obtention de l'émulsion huile-solution aqueuse c'est-à-dire : rapport huile-solution aqueuse égal à $\frac{1}{3}$. La vitesse d'agitation a été de 1.500 tours-minute. D'autre part nous avons choisi des huiles dont la viscosité à 20° varie entre 0,32 et 0,4 poises. En opérant comme il a été dit plus

haut nous avons pu distinguer deux formes caractéristiques des courbes. Les huiles de la première catégorie sont représentées par une courbe très plate sensiblement parallèle à l'axe des P_H ; l'influence du P_H de la solution aqueuse sur la vitesse de désémulsification étant à peu près nulle (fig. 4). Les courbes des huiles de la deuxième catégorie plongent rapidement vers l'axe des abscisses à mesure que le P_H augmente. Dans la région des bas P_H la différence entre les courbes des deux catégories est très faible. La différence ne commence a être appréciable qu'à partir de $P_H 8$. On comprend dès lors l'avantage de se placer plutôt dans la région des P_H élevés que dans la région des faibles P_H. Aux P_H compris entre 5 et 7 il y a certainement des différences de stabilité. Cependant elles ne sont pas assez nettes pour permettre de distinguer des huiles de qualité moyenne et peu différentes. Les résultats obtenus avec de l'eau distillée qui n'est pas tamponnée et dont le P_H est aux environs de 5,5 ne permettent pas une différenciation des huiles de qualités voisines. Ils permettront tout au plus de différencier une mauvaise huile d'une très bonne. (*).

d. *Influence de la vitesse d'agitation sur les conditions de formation des émulsions.*

Pour étudier les émulsions d'huiles minérales les différents auteurs ont employé des méthodes d'agitation ne permettant pas de se placer dans des conditions identiques. Dans la méthode d'agitation à la palette introduite par Herschel cet inconvénient est dans une certaine mesure supprimé. Cet auteur a étudié la vitesse de désémulsification pour différentes vitesses d'agitation. Il a pris comme critérium le minimum de ses courbes correspondant à un maximum de stabilité de l'émulsion produite. La vitesse d'agitation prescrite dans sa méthode est de 1.500 tours-minute. Cette vitesse avait été adoptée pour nos premiers essais. Cependant nous avons remarqué qu'elle était insuffisante. Nous avons étudié l'influence de la vitesse d'agitation sur la vitesse de désémulsification. Les proportions huile-solution aqueuse étaient égales à $\frac{1}{3}$ ou $\frac{3}{1}$ suivant le type d'émulsion que nous cherchions à réaliser.

* Les essais précédents ont été effectués avec un cylindre de 5,5 cm. de diamètre. Le volume total des deux phases était de 200 centimètres cubes. Par suite des trop grandes quantités d'huile et de solution tampon consommées nous avons adopté pour la suite de nos essais, au prix d'une diminution de précision, le cylindre indiqué dans le chapitre de la technique.

1. En employant la proportion huile-solution aqueuse égale à $\frac{1}{3}$ nous avons pu observer que pour des vitesses d'agitation supérieures à 1.600 tours-minute l'émulsion était formée par des gouttelettes d'huile dispersées dans la phase aqueuse. Pour des vitesses d'agitation décroissantes à partir de 1.500 tours-minute, il y avait formation d'émulsion double. La quantité d'émulsion double diminuait avec la vitesse d'agitation pour faire place à des quantités croissantes d'émulsion solution aqueuse-huile. Au-dessous de 800 à 900 tours-minute il n'y avait plus que formation d'émulsion solution aqueuse-huile, dont la concentration de la solution aqueuse dispersée dans l'huile diminuait avec l'agitation.

En mesurant la vitesse de désémulsification à P_{II} 12,8 et en suivant la zone de séparation émulsion-solution aqueuse, nous constatons un maximum de stabilité de l'émulsion aux environs de 1.200 tours-minute. Ce maximum de stabilité correspond au maximum de formation de l'émulsion solution aqueuse-huile. La concentration maxima de l'émulsion solution aqueuse-huile obtenue était de 60 p. 100 d'eau environ. La figure 5 représente les résultats pour 3 P_{II} différents de la solution aqueuse. Les courbes présentent un minimum net entre 900 et 1.200 tours-minute. Pour des vitesses d'agitation plus grandes les courbes se redressent rapidement par suite de la formation d'un pourcentage d'émulsion solution aqueuse-huile de plus en plus faible. A partir de 1.600 tours-minute la vitesse de désémulsification est grande et on est en présence d'une émulsion huile-solution aqueuse presque pure. De l'autre côté du minimum, par diminution de la vitesse d'agitation, le pour cent d'eau dans l'émulsion solution aqueuse-huile décroît; d'où la vitesse de désémulsification plus grande et relèvement des courbes. Le minimum aux environs de 1.200 tours-minute correspond donc bien à un maximum de formation d'émulsion solution aqueuse-huile.

Ainsi en augmentant la vitesse d'agitation de 0 à 2.000 tours on passe de l'émulsion solution aqueuse-huile à celle huile-solution aqueuse par l'intermédiaire d'une zone de transition. D'autre part il existe une vitesse d'agitation critique située aux environs de 1.500 à 1.600 tours-minute. L'huile qui nous avait servi pour ces séries d'essais avait une viscosité de 6 poises à 18°.

Le même phénomène d'inversion a été observé avec une huile beaucoup moins visqueuse. La vitesse critique qui était précédemment de 1.500 à 1.600 tours-minute environ, semble être

située entre 1.300-1.450 tours-minute. En outre nous avons fait quelques essais avec une huile très visqueuse de 24 poises à 18°. Le rapport huile-solution aqueuse était toujours égal à $\frac{1}{3}$ et la vitesse d'agitation de 2.000 tours-minute. Dans ces conditions il était impossible d'obtenir une émulsion huile-solution aqueuse. Après cinq minutes d'agitation il y avait à peine 1 p. 100 de la solution aqueuse sous forme d'émulsion solution aqueuse-huile.

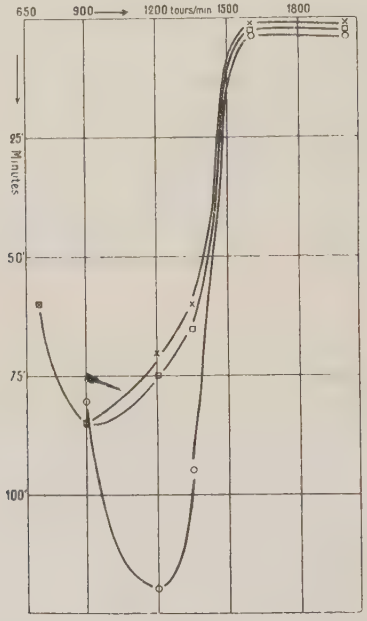

Fig. 5.
Influence de la vitesse d'agitation sur la formation des émulsions.
Huile de viscosité 6 p. à 18°. — Rapport huile/solution aqueuse : 1/3.
× P_H 1,0. — □ P_H 9,0. — ○ P_H 12,8.

Après une agitation durant trente minutes il y avait à peu près 5 p. 100 de la solution aqueuse sous forme d'une émulsion solution aqueuse-huile. Même en agitant à 2.800 tours-minute nous ne sommes pas arrivé à produire une émulsion huile-solution aqueuse. La vitesse critique pour ces conditions d'agitation est donc rejetée au delà de 3.000 tours-minute. Dans son étude Herschel avait choisi comme vitesse d'agitation celle correspondant au maximum de stabilité. Comme nous avons vu plus haut, à ce maximum de

stabilité correspond un maximum de formation d'émulsion solution aqueuse-huile. Cette émulsion est elle-même dispersée partiellement dans la phase aqueuse. Or ce maximum de formation d'émulsion, solution aqueuse-huile, correspondant à une vitesse d'agitation de 1.500 tours-minute varie avec les propriétés de l'huile et les proportions des deux liquides à émulsionner. Il correspond en outre à une vitesse d'agitation d'autant plus grande que la viscosité de l'huile est plus élevée. De même la vitesse critique d'agitation est d'autant plus élevée que l'huile est plus visqueuse. Il vient s'ajouter encore le facteur de l'appareil lui-même.

L'augmentation du P_H de la phase aqueuse facilite la formation de l'émulsion huile-solution aqueuse. En effet nous avons déjà signalé qu'à mesure que le P_H de la phase aqueuse augmente, la division de l'huile en fines gouttelettes augmente. Supposons une huile émulsionnée à un P_H bas, la vitesse d'agitation étant égale à 1.500 tours-minute. Pour émulsionner cette même huile avec une solution aqueuse à un P_H élevé, de façon à ce que le degré de dispersion des émulsions soit le même, une agitation inférieure à 1.500 tours suffira.

Exemple d'une huile dont nous avons réduit la viscosité à 0,035 poises à 23°.

TABLEAU I.

P_H	2000 TOURS/ MINUTE.	1650 TOURS/ MINUTE.	1450 TOURS/ MINUTE.	500 TOURS/ MINUTE.
5.0 ...	huile/solution aq.	Huile/solution/aq.	Solution aq./huile.	Solution aq./huile.
12.0 ...	"	"	Huile/solution aq.	"

En effet à P_H 5 pour 1.450 tours on a formation d'une émulsion solution aqueuse-huile tandis qu'à P_H 12 il y a formation d'émulsion huile-solution aqueuse.

Un autre exemple nous montre encore ce même phénomène. Des volumes égaux des deux liquides ont été employés. Un premier essai a été effectué avec une huile pour turbine neuve. Le P_H de la solution aqueuse était de 3,3. Après cinq minutes d'agitation à 1.000 tours-minute il y avait formation de 72 p. 100 d'émulsion solution aqueuse-huile par rapport au volume total. Or cette huile fortement altérée en service et une solution aqueuse à P_H 10,6

émulsionnées dans les conditions indiquées plus haut donnent 52,5 p. 100 d'émulsion solution aqueuse-huile. Mais l'émulsion à P_H 3,3 est beaucoup moins stable que celle à P_H 10,6. Ceci montre bien que l'augmentation du P_H favorise moins la formation de l'émulsion solution aqueuse-huile mais augmente la stabilité de chacun des types.

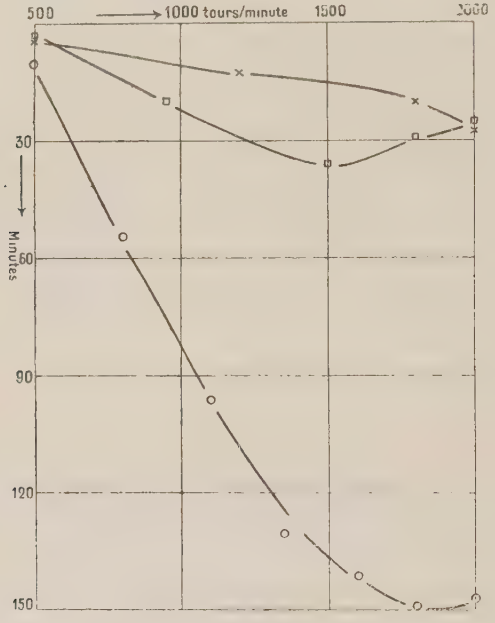

Fig. 6.
Influence de la vitesse d'agitation sur la formation des émulsions.
× P_H 1,0. — □ P_H 5,0. — ○ P_H 14.
Rapport huile/solution aqueuse : 3/1.

2. Une autre série d'essais a été effectuée avec la proportion huile-solution aqueuse égale à $\frac{3}{1}$. La figure 6 représente les résultats pour trois P_H différents de la phase aqueuse. D'après l'allure générale des courbes il n'y a rien qui pourrait nous indiquer un phénomène semblable au précédent. C'est ce que nos observations ont pu confirmer. En effet nous n'avons jamais pu constater une inversion totale des phases entre 500 et 1.500 tours-minute; il y avait toujours la totalité de la solution aqueuse sous forme d'émul-

sion solution aqueuse-huile. Pour des vitesses de rotation supérieures à 1.500 tours on pouvait observer nettement la formation d'émulsion double. Cette émulsion double était d'autant plus concentrée que le P_H de la solution aqueuse était plus élevé. C'est aussi ce qui semble résulter du léger changement d'allure des courbes, surtout celles des P_H élevés, à partir de 1.500 tours. Cependant on pourrait aussi l'attribuer à l'action antiémulsive de la soude. Il s'en suit que pour préparer une émulsion solution aqueuse-huile il est recommandé de produire une agitation très lente au début. Elle peut être très accélérée une fois que l'émulsion a pris sa forme. Au contraire pour préparer les émulsions huile-solution aqueuse on doit agiter très violemment dès le début.

III. — Influence des propriétés physiques et physico-chimiques des huiles sur la vitesse de désémulsification des huiles.

a. *Influence de la viscosité.*

Nous avons déjà mentionné plus haut que pour obtenir des résultats comparables avec des huiles de viscosités différentes il est avantageux d'opérer dans les conditions de formation des émulsions huile-solution aqueuse. La solution aqueuse ayant toujours même viscosité, l'ascension des gouttelettes d'huile pendant la désémulsification de l'émulsion ne dépend que de la poussée hydrostatique. Mais la vitesse de désémulsification dépend aussi du degré de dispersion. Les dispersions fines d'huile dans l'eau, se séparent bien plus lentement que les dispersions grossières. Pour une intensité d'agitation donnée, la dispersion devient de plus en plus grossière, à mesure que la viscosité de l'huile augmente. Deux huiles de même qualité mais de viscosités différentes peuvent donner lieu à des émulsions de stabilité différente. Tout se passe comme si l'huile visqueuse était moins émulsible que l'huile de faible viscosité. Lorsqu'on réduit la viscosité de chaque huile à une même valeur, les vitesses de désémulsification dans les deux cas seront les mêmes. Il est supposé naturellement que la densité des deux huiles ainsi que la tension interfaciale restent constantes. A mesure que le P_H augmente la dispersion de l'huile devient de plus en plus fine. Il en résulte une stabilité de plus en plus grande.

Le tableau II montre la variation de la vitesse de désémulsification en fonction de la viscosité à différents P_H de la solution aqueuse. A P_H 1 l'influence de la viscosité est à peu près négligeable. A P_H 10,6 elle est déjà très sensible. Pour P_H 12,2 elle est devenue très importante. La figure 7 donne les résultats obtenus avec une huile plus émulsible que la précédente. Aussi l'influence de la viscosité est-elle plus grande que précédemment.

TABLEAU II.

Variation de la vitesse de désémulsification d'émulsions huile/solution aqueuse en fonction de la viscosité de l'huile à différents P_H.

P_H.	VISCOSITÉS EN POISES.							
	0,03	0,17	0,37	0,49	1,09	1.6	2.6	5
1,0	28″	35″	″	35″	″	30″	30″	″
10,6	3′ 15″	″	1′ 35″	″	1′ 35″	″	1′ 15″	45″
12,2	5′ 15″	″	″	″	1′ 50″	″	″	1′

Il s'en suit que l'influence de la viscosité dans les essais d'émulsibilité n'est pas négligeable. Dans aucune des méthodes connues l'attention n'a été attirée sur ce facteur important qui peut fausser les résultats. Il est vrai que la plupart des auteurs ont employé de l'eau distillée (P_H 5,5 environ). Dans ces conditions il était plus difficile de se rendre compte d'une façon certaine de l'importance de ce phénomène.

Pour effectuer les essais précédents nous avons fait varier la viscosité des huiles de la façon suivante. Nous avons préparé un mélange de toluène et de tétrachlorure de carbone, de densité égale à celle de l'huile. Des additions croissantes de ce mélange nous ont permis de faire varier la viscosité dans de grandes proportions. Les mesures de viscosité ont été faites avec un tube Beaume préalablement étalonné (*).

* Pour la préparation des séries d'échantillons de viscosité variable, mais de densité et de tension interfaciale sensiblement constantes, nous avons été obligé de recourir à l'emploi de solvants. Il est impossible de trouver une série d'huiles de différentes viscosités, ayant même densité et des tensions interfaciales sensiblement égales.

b. *Influence de la différence de densité des deux liquides.*

La vitesse de désémulsification dépend non seulement de la rapidité avec laquelle les gouttelettes de la phase dispersée se soudent entre elles, mais encore pour beaucoup de la poussée hydrostatique. Le phénomène de la désémulsification comprend deux étapes. Pendant la première il y a séparation par différence de densité pour donner lieu à une couche intermédiaire d'émulsion

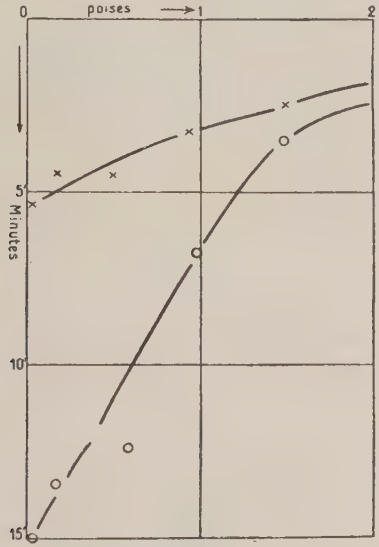

Fig. 7.
Influence de la viscosité sur la vitesse de désémulsification.
× P_H 10,6. - ○ P_H 12,6.

au maximum de concentration (émulsion tassée). La seconde, pendant laquelle se produit la réunion des gouttelettes d'huile, est le phénomène de la désémulsification proprement dit. Seulement ces deux stades ne sont pas toujours nettement séparés. Déjà pendant l'ascension, les gouttelettes se résolvent en partie. On se rend nettement compte de ce deuxième stade par élimination du premier en prenant les deux liquides de densités quasi-égales et dans des proportions à concentration maxima, c'est-à-dire le rapport des quantités huile-solution aqueuse égal à $\frac{76}{24}$ (14). Dans ce

cas on observe facilement la réunion des gouttelettes entre elles L'émulsion ainsi produite, très fine immédiatement après l'agitation, devient à vue d'œil de plus en plus grossière. En faisant cet essai sur deux huiles, l'une de très mauvaise qualité, l'autre de très bonne qualité, on constate que l'émulsion produite avec l'huile de mauvaise qualité gardait son aspect d'émulsion très fine pendant

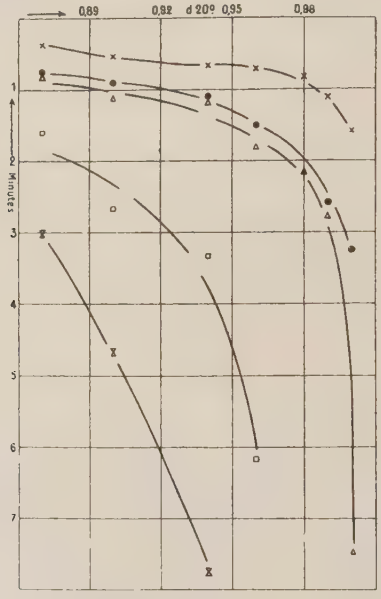

Fig. 8.
Influence de la densité sur la vitesse de désémulsification à différents P_H.
× P_H 1,0. — ● P_H 5,0. — Δ P_H 7,0. — □ P_H 9,0. — ⧗ P_H 12,0.

quelques jours. Tandis que celle obtenue avec l'huile de bonne qualité prenait rapidement l'aspect d'une émulsion très grossière. Dans le premier cas la résolution se faisait donc bien plus lentement que dans le second. Ce qui est naturellement dû à la qualité de l'huile.

Dès lors il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de la variation de densité de l'huile sur la vitesse de désémulsification. L'huile utilisée avait comme densité 0,844 à 20° et comme viscosité 0,3 poises à 20°. Pour faire varier sa densité nous l'avons additionnée de quantités croissantes de tétrachlorure de carbone. Le

tétrachlorure lui-même était additionné d'huile très visqueuse afin d'augmenter sa viscosité. De cette façon nous avons pu préparer une série d'échantillons dont les densités variaient entre 0,844 et 1. L'étude a été faite pour toute une série de P_H. Il est entendu que dans ces conditions la tension interfaciale doit rester sensiblement constante.

La figure 8 représente la variation de la vitesse de désémulsification en fonction de la densité de la phase huile. Les courbes obtenues ont toutes une allure semblable. La vitesse de désémulsification diminue à mesure que le P_H augmente. Cette diminution est d'autant plus importante que la densité de l'huile s'approche plus de celle de la phase aqueuse. Avec une solution aqueuse à P_H 1, la vitesse de désémulsification diminue très lentement à mesure que la densité de la phase huile augmente et ne s'accélère qu'à partir de la densité 0,98. A P_H 7 la vitesse de désémulsification est plus faible. Elle ne diminue d'une façon importante que pour les densités d'huiles supérieures à 0,94. Pour le P_H 9 de la solution aqueuse, la diminution de la vitesse de désémulsification est déjà très rapide. Elle le devient davantage à partir de la densité 0,94. A P_H 12 la diminution de la vitesse de désémulsification est très importante. Pour une augmentation de densité de 5 unités à la deuxième décimale, la vitesse de désémulsification diminue de moitié.

Nous pouvons en conclure que la variation de la densité a une influence très importante sur la vitesse de désémulsification pour des P_H élevés de la solution aqueuse. Elle est moins importante pour les bas P_H, pourvu que la densité de l'huile ne s'approche pas trop de celle de la solution aqueuse.

c. *Influence de la tension interfaciale* (7) (8) (9).

Dans la bibliographie on trouve des opinions contradictoires à ce sujet. Dans un travail récent sur la tension interfaciale entre des huiles minérales et des solutions aqueuses d'électrolytes, H. Weiss et E. Vellinger attirent l'attention sur le fait qu'il existe une relation entre la tension interfaciale et l'émulsibilité des huiles. Or, les difficultés de mesure de la tension interfaciale avec la méthode de la goutte d'une part, l'emploi d'eau distillée pour les essais de désémulsibilité, les causes d'erreurs dans la mesure de la vitesse de désémulsification principalement dues aux différences de viscosité

et de densité des huiles d'autre part, ont souvent empêché d'observer nettement le sens d'action de la tension interfaciale. L'influence de la tension interfaciale est facilement constatable en effectuant des essais systématiques comme nous le verrons en détail dans la deuxième partie. En comparant la courbe des tensions interfaciales

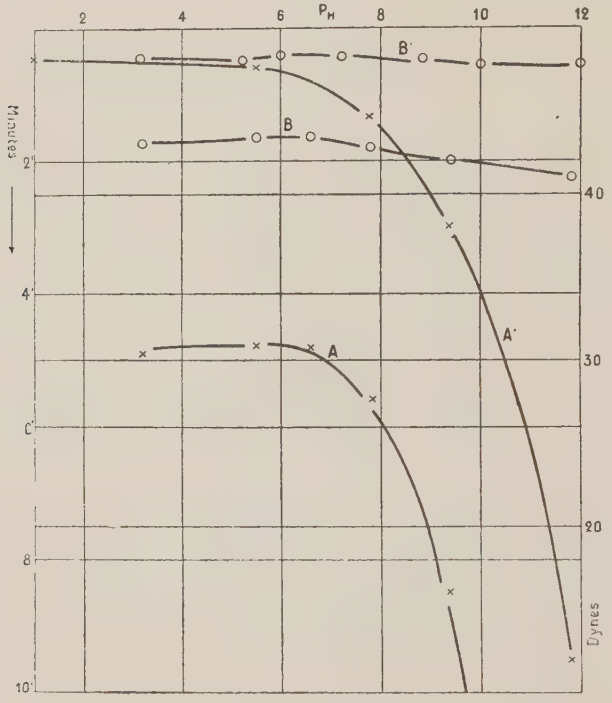

Fig. 9.
Influence de la tension interfaciale sur la vitesse de désémulsification.
Courbes A et B : Tension interfaciale.
Courbes A' et B' : Désémulsibilité.

en fonction du P_H et celle des vitesses de désémulsification en fonction du P_H de la solution aqueuse nous constatons un abaissement de la vitesse de désémulsification pour une chute correspondante de la tension interfaciale. La figure 9 montre deux exemples typiques. Les P_H sont portés en abscisse, les tensions interfaciales et les durées de désémulsification en ordonnée.

Pour le cas des huiles où le P_H n'a pour ainsi dire pas d'influence sur la tension interfaciale la vitesse de désémulsification en fonction du P_H est représentée par une courbe plate parallèle à l'axe des P_H. La vitesse de désémulsification est d'autant plus grande que la tension interfaciale est plus élevée. La variation de l'émulsibilité des huiles est une conséquence directe de la variation de la tension interfaciale. Ce fait peut encore être vérifié en comparant la tension interfaciale pour un P_H donné, aux vitesses de désémulsification d'huiles différentes dont les densités et viscosités ne varient que dans de faibles limites. (Tableau III.) Cela nous montre bien que l'émulsibilité d'une huile est une fonction de la tension interfaciale. Cependant nous verrons que ce parallélisme n'existe que pour un certain intervalle de l'échelle des P_H.

TABLEAU III.

Variation de la vitesse de désémulsification en fonction de la tension interfaciale à P_H 11.

HUILES.	TENSION INTERFACIALE.	DURÉE DE SÉPARATION de 140 cm³ de sol. aq.
A.....	42	30″
B.....	31	2′ 45″
C.....	12	14′ 30″

d. *Influence de quelques électrolytes* (16).

Depuis longtemps on avait remarqué que certains électrolytes favorisent la formation des émulsions : OHNa, OHK, et sels basiques, tandis que d'autres comme ClNa, ClK agissent dans le sens inverse.

1. Action de la soude.

L'étude précédente nous a montré qu'en augmentant le P_H de la solution aqueuse par addition de OHK ou OHNa les émulsions deviennent de plus en plus stables. Or à partir d'un certain P_H la stabilité de l'émulsion diminue si on continue à augmenter le P_H par addition de soude. De sorte que les émulsions obtenues avec

des solutions aqueuses à P_H supérieur à 13 étaient très peu stables. La vitesse de désémulsification diminue généralement jusqu'aux environs de P_H 11 où elle atteint son minimum. A partir de ce moment elle commence de nouveau à augmenter rapidement. Aux

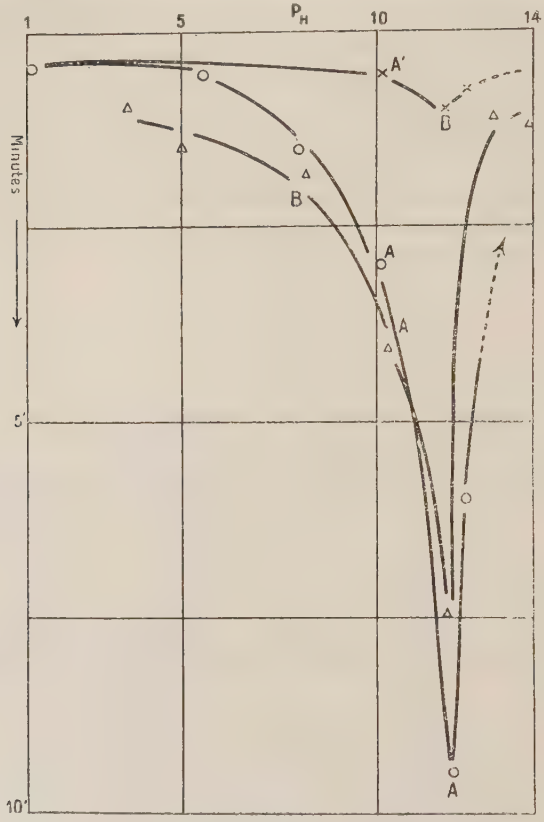

Fig. 10.
Action antiémulsive de la soude.
A ○ } sans addition de ClNa.
B Δ }
A' × après addition de NaCl (0,5 mol. gr. litre).

environs de P_H 13 et 14 elle atteint sa valeur maxima. Avec des solutions 2 ou 3 fois normales de OHNa ou OHK la vitesse de désémulsification reste à peu près la même qu'à P_H 14. Tout se passe donc comme si OHNa ou OHK avaient des propriétés antiémulsives à partir d'une certaine concentration.

La figure 10 montre deux courbes typiques A et B. Ce phénomène a été observé pour toutes les huiles émulsibles. Il est naturellement moins visible dans le cas d'huiles faiblement émulsibles. Il y a un P_H critique situé aux environs de P_H 11 qui semble se déplacer légèrement suivant la qualité de l'huile. Cependant cette observation n'a pu être élucidée complètement.

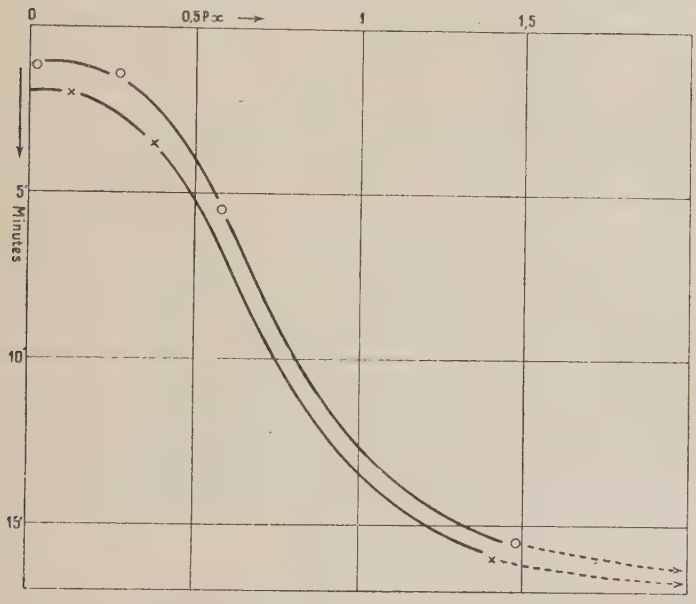

Fig. 11.
Variation de la vitesse de désémulsification en fonction de la conc. du tampon en ClK et ClNa.
P_H 11,8 : ○ ClNa ; × ClK.

2. Action du ClNa et du ClK.

Un phénomène analogue se produit avec ClNa et ClK. Pour toutes les huiles déjà étudiées nous avons ajouté à une solution aqueuse à P_H 11 quelques centimètres cubes de ClNa saturé. Nous avons pu constater que l'émulsion ainsi produite était instable. Des essais systématiques ont été effectués à différents P_H et à différentes concentrations en ClNa et ClK.

La courbe A (fig. 10) représente la variation de la vitesse de désémulsification en fonction du P_H sans addition de sel au tampon. La courbe A' représente la variation de la vitesse de désémulsification

en fonction du P_H après addition de ClNa. La concentration en ClNa du tampon correspondait à 0,5 mol.-gr. par litre. Il y a donc redressement systématique de tous les points de la courbe. L'action maxima est située au P_H critique 11,7. La vitesse de désémulsifi-

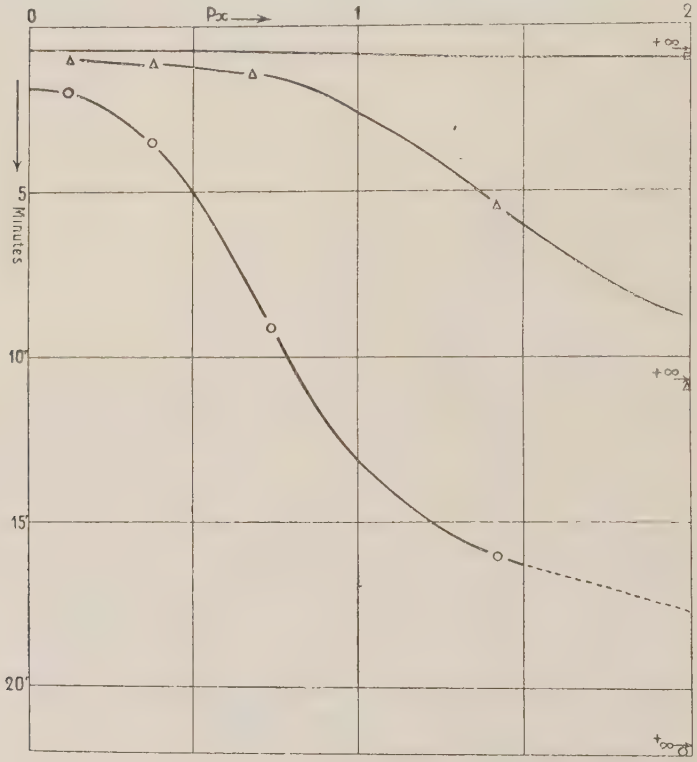

Fig. 12.

Influence de la concentration du tampon en ClK sur la vitesse de désémulsification d'huiles de différentes qualités.

□ Huile surraffinée.
Δ Huile de qualité moyenne.
○ Huile de mauvaise qualité.
P_H 11,5.

cation varie avec la concentration en sel du tampon. Les figures 11 et 12 représentent la variation de la vitesse de désémulsification en fonction de la concentration en ClNa et ClK du tampon. Nous représenterons la concentration saline par la notation P*x* qui représente

le logarithme négatif de la concentration moléculaire (*). Les vitesses de désémulsification sont portées en ordonnée et les Px en abscisse. Pour des Px inférieurs à 0,25 la vitesse de désémulsification reste sensiblement constante. Au delà de Px 0,25 la vitesse de désémulsification diminue rapidement jusqu'aux environs de Px 1,5. Après Px 1,5 cette diminution est plus lente pour tendre vers une valeur limite pour Px ∞ ce qui correspond au tampon sans sel. Pratiquement à Px 3 l'action est déjà négligeable. Il y a donc un maximum de sensibilité entre Px 0,25 et 1,5 environ. D'autres huiles moins émulsibles ont été étudiées. En examinant les courbes de la figure 12 on constate que les zones d'action maxima du sel pour chacune des huiles sont différentes. Pour l'huile (A) cette zone est entre Px 0,25 et 1 environ; et pour l'huile (B) entre 0,7 et 2. Il y a donc décalage vers les Px plus élevés pour des huiles de moins en moins émulsibles. En effet pour une huile surraffinée la vitesse de désémulsification est déjà tellement rapide qu'il sera impossible de l'augmenter encore davantage par addition de sel au tampon. Ce décalage vers les solutions de plus en plus diluées nous montre bien qu'il y a une certaine concentration en sel à réaliser pour avoir un maximum d'effet dépressif sur la vitesse de désémulsification. Cette concentration en sel est d'autant plus élevée que l'huile est plus émulsible c'est-à-dire qu'elle contient plus de substances actives. Cette action des sels neutres a déjà été observée par E. Vellinger sur la tension interfaciale (16).

e. *Action de la température.*

Les essais de désémulsification précédents ont été faits aux environs de 18° et 20°. Or la stabilité des émulsions des huiles dépend de la température. En effet on utilise depuis longtemps l'élévation de température pour détruire les émulsions. L'huile en circulation dans le système graisseur d'une turbine à vapeur est ordinairement à une température de 50° à 60°. Herschel avait fait l'étude de la désémulsibilité en fonction de la température et montre que la stabilité de l'émulsion diminue si la température augmente. Pour se rapprocher le plus possible de la pratique, il adopta la température de 50° pour faire les essais. Nous avons fait l'étude

* Notation de Vles : *Arch. Phys. Biol.*, t. VI, 1928, p. 142.

de ce facteur avec une huile de viscosité 6 poises à 20°. Le P_H de la solution aqueuse était de 12. En augmentant la température la viscosité de l'huile diminue. Il en résulte une dispersion de plus en plus fine qui tend à augmenter la stabilité de l'émulsion. Cette tendance à l'augmentation de la stabilité est d'autant plus grande que l'huile est plus émulsible et que le P_H de la solution aqueuse est plus élevé. Ceci est confirmé par l'exemple suivant :

TEMPÉRATURE.	DURÉE DE SÉPARATION de 28 cm²/solution aq.
18°.....	1′
33°.....	3′
55°.....	1′15
65°.....	1′5″

A 33° l'émulsion paraît être plus stable qu'à 18° et 60°. Ce fait est dû justement à ce que à 18° l'émulsion est très grossière tandis qu'à 33° elle est déjà plus fine d'où différence de stabilité. A 60° l'influence de la température est plus grande que celle de la dispersion d'où stabilité moins grande qu'à 30°. Pour éliminer ce facteur de la viscosité nous avons employé du xylène additionné de 1 p. 100 d'une huile très altérée. Les essais ont été faits avec une solution aqueuse à P_H 11,7. La stabilité de l'émulsion ainsi obtenue permet d'avoir une assez grande marge pour la variation de la vitesse de désémulsification en fonction de la température. Le tableau IV montre qu'à partir de 50° l'augmentation de la vitesse de désémulsification est régulière. Les plus grandes variations de la vitesse de désémulsification semblent être situées au-dessous de 30°. Une variation de 5° entre 15° et 30° peut faire varier la vitesse de désémulsification du simple au double. Tandis qu'à température plus élevée une variation de 5° entraîne une variation de la vitesse de la désémulsification moins importante.

TABLEAU IV.

Influence de la température sur la vitesse de désémulsification des émulsions huile/solution aqueuse.

TEMPÉRATURE.	VITESSE DE DÉSÉMULSIFICATION.
17°.....	18′
26°.....	3′ 50″
31°.....	3′ 10″
53°.....	2′ 5″
66°.....	1′ 25″

f. *Influence du degré de raffinage des huiles sur l'émulsibilité.*

En examinant des séries d'huiles d'un degré de raffinage différent, obtenues à partir d'un même brut on a constaté que la chute de la vitesse de désémulsification pour les forts P_H est d'autant plus rapide que le raffinage est moins poussé. Les courbes obtenues se classent bien dans l'ordre du degré de raffinage (fig. 16, 17, 18, 19 ; voir 2e partie). Les faibles différences d'émulsibilité pour les P_H bas sont principalement dues aux différences de densité des huiles de chaque série.

Il est important de remarquer que plus une huile est mal raffinée plus elle est émulsible à des P_H bas. Nous avons pu observer qu'en ajoutant à une huile surraffinée de faibles quantités d'acide oléique, la vitesse de désémulsification diminue rapidement comme pour une huile mal raffinée. Une des causes de l'émulsibilité des huiles est donc la formation de savons à la surface de séparation huile-solution aqueuse.

Nous avons essayé de voir si un classement analogue pouvait être établi pour des huiles visqueuses. Mais nous nous sommes aperçus que dans les conditions d'agitation adoptées, il y avait très souvent formation de cette émulsion double déjà mentionnée plus haut. Il en résultait une discordance bien trop grande dans les résultats. La formation de l'émulsion double pour le cas d'huiles visqueuses tenait au fait que la vitesse d'agitation était trop faible.

IV. — Influence des propriétés physiques et physico-chimiques de l'huile sur la vitesse de désémulsification des émulsions huile/solution aqueuse.

Dans les chapitres précédents nous avons déjà attiré l'attention sur la complexité du phénomène de la désémulsification. A défaut de mesures plus précises ce phénomène a été choisi comme critérium pour déterminer la stabilité des émulsions. La plupart des travaux effectués à l'aide de cette méthode ont donné des résultats peu précis et souvent contradictoires. La cause en était qu'on avait omis l'étude de tous les facteurs qui pouvaient influencer ce phénomène. Il est indispensable d'étudier le sens d'action de tous ces facteurs. Il faut distinguer nettement la désémulsification pour

chacun des deux types. Car tous ces facteurs ne peuvent agir, ni avec la même intensité, ni dans le même sens, dans chacun des cas.

a. *Influence de la viscosité de l'huile.*

Nous avons préparé un certain nombre d'échantillons de différentes viscosités et de densité constante. La préparation de ces échantillons a été réalisée en additionnant à une huile visqueuse des quantités croissantes d'un mélange de toluène et de tétrachlorure de carbone de même densité que l'huile. Une première série d'essais a été effectuée avec une huile de viscosité 5 poises à 20°. Les proportions des deux liquides correspondaient à celles des émulsions huile-solution aqueuse. Pour obtenir dans ce cas une émulsion solution aqueuse-huile nous avons agité à la vitesse de 1.400 tours-minute. Le P_H de la solution aqueuse était égal à 1.

Le tableau V montre l'influence considérable de la variation de la viscosité de la phase huile sur la vitesse de désémulsification. Pour une viscosité de 1,6 poises la vitesse de désémulsification est vingt fois plus petite que pour une viscosité de 0,20 poises. Ces mesures ont été faites en suivant le déplacement de la zone de séparation émulsion-solution aqueuse étant donné que la zone de séparation huile-solution aqueuse était trop peu visible.

TABLEAU V.

Variation de la vitesse de désémulsification de l'émulsion solut. aqueuse/huile en fonction de la viscosité de l'huile.

VISCOSITÉ EN POISES.	DURÉE DE SÉPARATION de 8 cm³ de sol. aq.
0,035	0 22″
0,2	0′ 29″
0,45	3′
0,76	5′ 45″
1,6	20′
5	//

La même étude a été faite avec une huile de plus mauvaise qualité que la précédente. Le rapport huile-solution aqueuse était égal à 3. Les échantillons de différentes viscosités ont été préparés de la même manière que précédemment. Dans ce cas nous avons fait les mesures d'après le déplacement de la zone de séparation

huile-émulsion. Cette observation a été possible pour les faibles viscosités. A partir de 0,85 poises il nous a été difficile d'observer une zone de séparation huile-émulsion suffisamment nette. Alors nous nous sommes servi des mesures faites sur la zone de séparation émulsion-solution aqueuse. La figure 13 représente les courbes de la variation de la vitesse de désémulsification en fonction du P_H de la solution aqueuse pour différentes viscosités. L'influence de la viscosité sur la vitesse de désémulsification augmente avec le P_H. Aux P_H élevés, correspondant à des tensions interfaciales très faibles, elle diminue très rapidement si la viscosité augmente. Ceci provient certainement du fait que pour des tensions interfaciales très faibles la phase interne de l'émulsion se trouve à un état de plus fine division que pour des tensions interfaciales élevées. Ce fait a été d'ailleurs constaté plus nettement pour l'émulsion huile-solution aqueuse. Pour des viscosités au-dessus de 0,85 poises la zone de séparation huile-émulsion n'était plus assez nette pour permettre de réaliser des mesures systématiques. Néanmoins nous avons pu observer qu'à P_H 7,5 et pour une viscosité 1,45 poises la vitesse de désémulsification était d'environ deux heures et que pour une viscosité 6 poises elle était de trois heures environ.

b. *Influence de la densité de l'huile.*

Cette étude a été faite avec une série d'échantillons dont les densités variaient entre 0,844 et 0,99 et pour deux P_H différents. La préparation des échantillons a été réalisée comme précédemment en maintenant la viscosité et la tension interfaciale aussi constantes que possible. (Fig. 14.)

Les courbes présentent une allure analogue à celle obtenue pour l'émulsion huile-solution aqueuse. Les variations de la vitesse de désémulsification sont surtout importantes pour des densités supérieures à 0,94. A P_H plus élevé l'action devient plus sensible. Cependant elle ne paraît pas aussi marquée que dans le cas de l'émulsion huile-solution aqueuse. En effet pour l'émulsion huile-solution aqueuse la vitesse de désémulsification diminue très rapidement en fonction de la différence de densité pour un P_H 12. Or pour le cas de l'émulsion solution aqueuse-huile à P_H 12 la courbe plonge bien moins rapidement à mesure que la densité augmente. Il semble que les faibles variations de la viscosité provenant des additions du solvant ont produit un léger effet de re-

dressement des courbes. Néanmoins nous pouvons constater que l'influence de la différence de densité des deux liquides, sur la

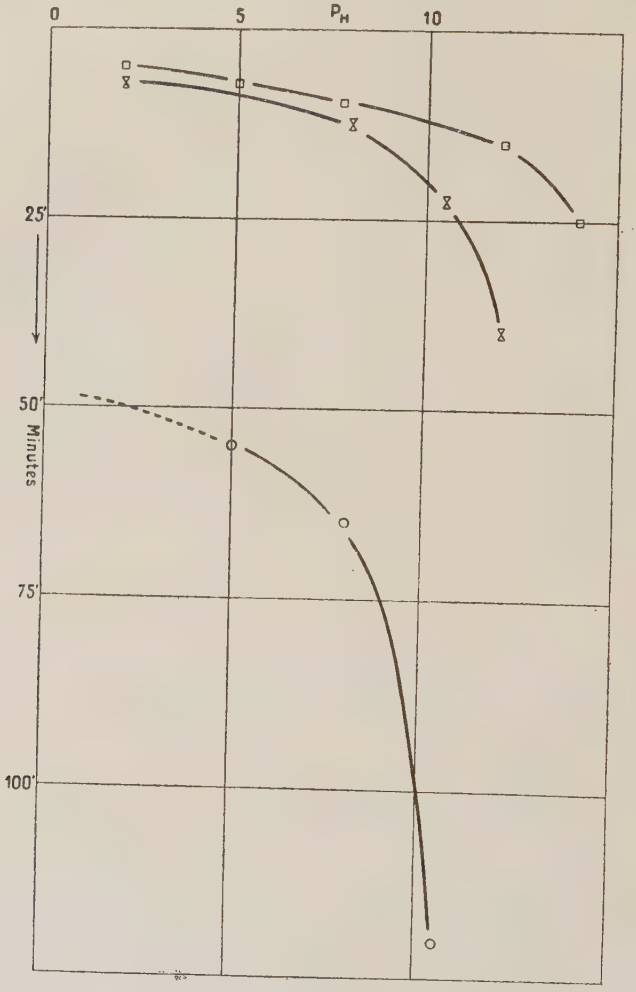

Fig. 13.
Influence de la viscosité de l'huile.
Viscosités : □ 0,01 p. — x 0,18 p. — ○ 0,85 p.

vitesse de désémulsification, surtout aux P_H élevés, est loin d'être négligeable.

c. *Influence de la tension interfaciale.*

A la suite de l'étude de l'émulsion huile-solution aqueuse, il nous a paru particulièrement intéressant de connaître l'influence de la tension interfaciale sur la vitesse de désémulsification de l'émulsion solution aqueuse-huile. On pouvait s'attendre à ce que,

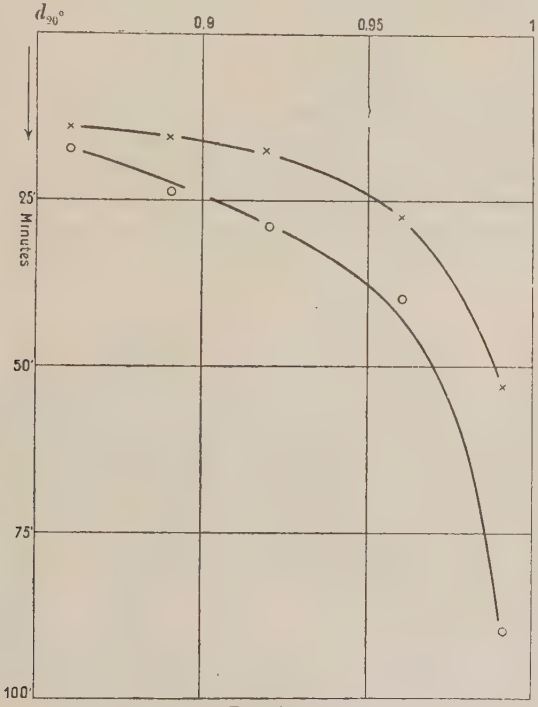

Fig. 14. -
Influence de la densité de l'huile.
× P_H 7,8. — ○ P_H 12,0.

dans l'étude de la variation de la vitesse de désémulsification de l'émulsion solution aqueuse-huile en fonction du P_H, on retrouvât le même phénomène que pour les émulsions huile-solution aqueuse. En examinant la courbe de la vitesse de désémulsification en fonction du P_H de la solution aqueuse il semble qu'il n'existe pas de P_H critique. C'est-à-dire que la vitesse de désémulsification diminue d'une façon régulière jusqu'à P_H 14. La comparaison des courbes

A, A′ de la figure 15 représentant la variation de la vitesse de désémulsification et de la tension interfaciale en fonction du P_H de la solution aqueuse montre qu'elles diminuent entre 6 et 14. A des P_H inférieurs à 6 la vitesse de désémulsification semble augmenter

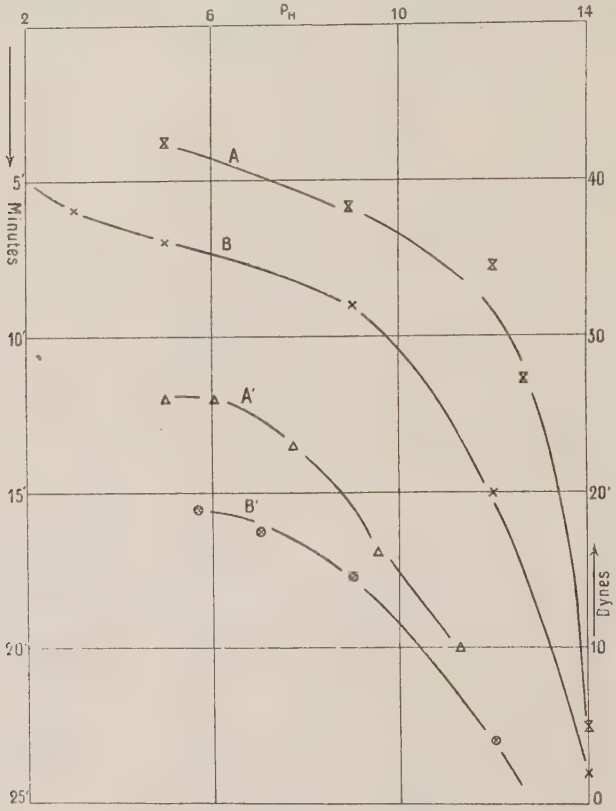

Fig. 15.
Influence de la tension interfaciale sur la vitesse de désémulsification.
Courbes A′ et B′ : Tension interfaciale.
Courbes A et B : Émulsibilité.

légèrement, tandis que la tension interfaciale diminue. Dans une première série d'essais les mesures de la vitesse de désémulsification ont été faites en observant la zone de séparation émulsion-solution aqueuse. L'huile utilisée était très émulsible et la vitesse d'agitation de 2.000 tours-minute. Nous avons fait une autre série

d'essais avec une huile de qualité inférieure à la précédente et dont nous avons réduit la viscosité à 0,04 à 20°. Les mesures de la vitesse de désémulsification ont été faites en observant les deux zones de séparation. Les mesures de tension interfaciale n'ont pu être faites comme précédemment. La valeur indiquée correspond à la tension interfaciale après 1'30" à 1'45" d'attente. Il nous a été impossible de donner les valeurs de la tension interfaciale à l'origine des temps zéro (4) par suite de l'encrassement de l'anneau d'arrachement après une première mesure (fig. 15, huile B). Les courbes ont, somme toute, même allure que les précédentes. Cependant il est à remarquer que l'observation de la zone de séparation émulsion-solution aqueuse semble indiquer une action antiémulsive de la soude analogue à celle observée pour l'émulsion huile-solution aqueuse. Or cette action sur les huiles elles-mêmes est plus difficile à constater par suite de l'impossibilité d'avoir une zone de séparation huile-émulsion suffisamment nette.

d. *Influence de quelques électrolytes.*

1. Action de la soude.

Dans la plupart des cas précédents nous n'avons pas pu observer d'une façon nette l'effet antiémulsif de la soude aux P_H élevés. Pour nous débarrasser de l'effet de la viscosité qui empêche l'obtention de zones de séparations nettes, nous avons utilisé une solution de xylène additionnée de 3 p. 100 d'une huile très altérée. Avec ce procédé la zone de séparation huile-émulsion était toujours très nette.

Le tableau VI représente la vitesse de désémulsification pour différents P_H de la solution aqueuse des deux types d'émulsions. Il est intéressant de constater que ce P_H critique observé pour l'émulsion huile-solution aqueuse existe aussi pour l'émulsion solution aqueuse-huile.

2. Action des sels ClK, ClNa.

Une autre série d'essais a été effectuée avec différentes huiles et des solutions aqueuses, tampons à différents P_H, additionnées de ClK et de ClNa. Il nous a été impossible de constater des différences de stabilité très nettes entre émulsions avec sel et sans sel, et cela certainement à cause de la zone de séparation trop mal déterminée et très souvent invisible.

TABLEAU VI.

Variation de la vitesse de désémulsification, des deux types d'émulsions obtenues avec une solution de xylène, en fonction du P_H de la solution aqueuse.

P_H.	HUILE / SOLUTION AQ.	SOLUTION AQ. / HUILE.
6,6	16″	″
8,2	″	1′
9	1′ 30″	″
9,9	″	1′55″
11,8	9′ 45″	10′15″
12,5	3′ 45″	11′45″
14	″	4′30″

TABLEAU VII.

Influence de la concentration en ClNa et ClK sur la vitesse de désémulsification des deux types d'émulsions obtenues avec une solution de xylène et une solution aqueuse à P^H 11.

p KCL.	DURÉE DE SÉPARATION DE 28 cm³.				*p* NaCl.
	Solution aq. / huile.	Huile / Solution aq.	Huile / Solution aq.	Solution aq. / Huile.	
+ ∞	10′ 15″	9′ 45″	9′ 45″	10′ 45″	+ ∞
1,81	8′ 45″	7′ 30″	7′ 20″	9′	1,7
1,51	5′ 10″	″	5′ 5″	6′	1,32
1,41	3′ 45″	5′ 55″	2′ 55″	4′	1,2
1,33	3′ 25″	″	″	4′ 25″	0,52
1,26	6′	″	40″	3′ 30″	0,2
1,21	6′ 50″	″	″	1′ 35″	1,55
1,11	7′	3′ 20″	″	″	″
0,81	7′ 12″	1′ 40″	″	″	″
0,63	5′ 15″	″	″	″	″
0,41	3′ 40″	″	″	″	″
0,16	3′ 40″	37″	″	″	″

Nous avons refait ces essais systématiquement avec le mélange de xylène précédemment indiqué et avec une solution aqueuse à P_H 11,8. La concentration du tampon en ClK ou ClNa a été exprimé en P*x*. Le tableau VII donne les variations de la vitesse de dése-

mulsification en fonction de la concentration en ClNa et ClK pour les deux types d'émulsions. Les courbes correspondant à l'émulsion huile-solution aqueuse sont tout à fait analogues à celles de la figure 11. Il semble que l'action du ClNa est un peu plus forte que celle du ClK comme pour le cas de l'émulsion avec l'huile.

L'action des sels dans les cas de l'émulsion solution aqueuse-huile semble être plus complexe. Elle est en outre très sensible aux variations de température.

e. *Dosage de l'eau restée dans l'huile sous forme d'une dispersion très fine, après la désémulsification.*

Si l'on examine des échantillons d'huile après la désémulsification des émulsions solution aqueuse-huile on constate qu'elles sont troubles. Ce trouble est plus intense aux P_H élevés qu'aux P_H bas. En effet après la résolution des émulsions les deux liquides ne sont pas séparés totalement. La phase dispersée est toujours formée par des gouttelettes de différents diamètres. Ce sont justement les plus fines gouttelettes qui occasionnent le trouble. Plus la dispersion est fine plus la durée de séparation est grande. Or à mesure que le P_H de la solution aqueuse augmente, la tension interfaciale diminue et la tendance à la formation de dispersions de plus en plus fines augmente. Ceci explique déjà l'augmentation de l'intensité du trouble avec le P_H. Il en résulte que la quantité de solution aqueuse restant sous forme de fine division dans l'huile après la désémulsification, augmente avec le P_H. Nous avons pu confirmer cette manière de voir en dosant la quantité d'eau restée dans l'huile à l'aide de la méthode courante au toluène. Ce dosage a été fait après un temps d'attente constant, et suffisant pour que la désémulsification puisse se faire. Les résultats montrent que le pourcentage de la solution aqueuse restée en émulsion augmente avec le P_H. Aux P_H bas et moyens la quantité d'eau finement dispersée dans l'huile est à peu près constante. L'augmentation n'est sensible que pour les P_H alcalins. Pour une huile de mauvaise qualité cette quantité de solution aqueuse est plus grande que pour une huile de bonne qualité. De même elle est plus grande pour les huiles visqueuses que pour les huiles peu visqueuses. D'autre part, les résultats montrent qu'à partir d'un certain P_H la quantité de solution aqueuse restée en émulsion diminue. Or cette région de P_H coïncide avec celle de l'action antiémulsive de la

soude pour les émulsions des deux types. Ces fines dispersions sont des émulsions du type solution aqueuse-huile où l'action antiémulsive de la soude se manifeste. En émulsionnant de l'huile avec une solution aqueuse contenant du ClNa ou ClK on constate que le trouble de l'huile après la désémulsification disparaît plus rapidement que si le tampon ne contient pas de sel (tableau VIII).

TABLEAU VIII.

Dosages d'eau.

H.A.		H.B.		H.C.		H. C. ALTÉRÉE.	
P_H.	P. 100 d'eau.	P_H.	P. 100 d'eau.	P_H.	P. 100 d'eau.	P_H.	P. 100 d'eau.
1,0	1,4	0,8	0,3	3,96	1,16	2,9	1,2
3,6	2,4	3,2	0,5	5,3	1,5	4,7	3,4
5,0	3,9	7,6	1,2	8,3	3,3	7,5	33
8,2	4,4	9,3	1,4	9,33	1,6	12,4	E. stable
11,8	4,4	10,9	2,4	10,66	0,66	13,8	"
12,9	2,6	12,4	3,0	12,4	0,5	"	1
"	"	13,0	1,7	"	"	"	"
"	"	14,0	0,9	"	"	"	"

Ces résultats confirment bien les constatations de la pratique. En effet les huiles pour turbine forment facilement de ces émulsions provoquées par les fuites de vapeur. La concentration de ces émulsions augmente peu à peu à mesure que l'huile s'use et elles finissent par former une masse très pâteuse empêchant tout graissage.

f. *Influence de la température.*

Pour les émulsions solution aqueuse-huile comme pour celles huile-solution aqueuse l'élévation de température favorise la résolution. En effet dans la pratique on utilise cette propriété indifféremment, pour détruire l'un ou l'autre des types. Nous avons constaté pour le cas de l'émulsion huile-solution aqueuse qu'en employant une solution de xylène comme phase huileuse, ces émulsions sont stables à basse température. L'émulsion solution aqueuse-huile obtenue avec la même solution de xylène est moins stable que celle huile-solution aqueuse à basse température. En

augmentant la température de 16° à 25°, l'émulsibilité paraît augmenter légèrement. Au delà de 45° elle diminue lentement à mesure que la température augmente. Tableau IX. Étant donné que la viscosité de cette solution de xylène est très faible la variation de la viscosité avec la température n'influe pas d'une façon sensible sur la stabilité. En faisant des essais d'émulsibilité à température de plus en plus élevée avec une huile d'une certaine viscosité 0,4 poises à 20° on constate que la stabilité des émulsions solution aqueuse-huile ainsi obtenues diminue à mesure que la température augmente. Aux environs de 15° la stabilité est très grande. Elle décroît rapidement en augmentant la température pour diminuer plus lentement à partir d'environ 40°. Ce fait est surtout dû aux variations de la viscosité de l'huile avec la température.

TABLEAU IX.

Influence de la température sur la vitesse de désémulsification des émulsions solution aqueuse/huile.

TEMPÉRATURE.	SOLUTION XYLÈNE P_H 11,7. — Vitesse de désémulsification.	HUILE. (viscosité 0,4 à 20° P_H 11,0.) — Vitesse de désémulsification.
16°	1′ 55″	20′
20°	2′ 15″	"
24°	2′ 45″	"
32°	1′ 55″	"
37°	1′ 15″	8′
45°	"	"
57°	"	5′
62°	30″	"

V. — Conditions d'application de l'essai de désémulsion.

La méthode consiste à émulsionner l'huile et la solution aqueuse dans le rapport de $\frac{1}{3}$ afin d'avoir toujours affaire à une émulsion huile-solution aqueuse. Les essais sont effectués avec des solutions aqueuses à différents P_H; ce qui nous fournit la variation de la vitesse de désémulsification en fonction du P_H de la solution

aqueuse. La vitesse d'agitation est fixée à 2.000 tours-minute et la durée d'agitation à cinq minutes.

Or, pour avoir des résultats convenables dans ces conditions, il faut que la phase huile ait toujours même viscosité et même densité. Cette condition entraîne naturellement une dilution. Cependant si la viscosité de l'huile n'est pas trop grande on arrive facilement à la réduire jusqu'à 0,4 poises environ. Cette valeur de la viscosité a été choisie comme base étant donné qu'on l'atteint facilement avec du toluène sans trop influencer l'émulsibilité proprement dite.

Quant à la densité nous l'avons ramenée à la valeur 0,894 environ. Cette densité est facilement réalisable et permet d'avoir des zones de séparation très nettes. Il s'ensuit qu'en opérant selon ces prescriptions la sensibilité et la reproductibilité des résultats ne dépend plus que de la précision avec laquelle on mesure les volumes des deux phases à émulsionner, ainsi que de leur volume total. Car la vitesse de désémulsification telle que nous la mesurons dépend de la quantité d'émulsion. La sensibilité est de beaucoup augmentée quand on opère avec des solutions aqueuses à des P_H alcalins.

Pour l'étude d'une huile il suffit de faire trois à quatre essais avec des solutions aqueuses à des P_H compris entre 6 et 11 environ. Car au delà de P_H 11 la soude a une action antiémulsive et en-dessous de P_H 6 la vitesse de désémulsifivation ne varie guère d'une façon sensible avec le P_H. D'autre part on opère à basse température : 20°. Or à cette température la stabilité des émulsions est bien plus grande qu'à 50° ou 60°. Il en résulte encore une augmentation de la sensibilité. Cependant dans ces conditions il faut veiller à ce que la température d'expérience ne varie pas de plus de 2°, car à 20° nous sommes juste dans la zone où une variation de la température de quelques degrés peut entraîner une variation de la vitesse de désémulsification du simple au double. Cependant nous ne manquons pas d'attirer l'attention sur les difficultés qu'on rencontre pour ramener la viscosité ainsi que la densité des huiles à une même valeur sans influencer la tension interfaciale. Il n'y a en effet, pas d'autre moyen que de le faire par tâtonnement.

DEUXIÈME PARTIE.

TENSION INTERFACIALE ET ÉMULSIBILITÉ.

I. - **Comparaison de la tension interfaciale et de l'émulsibilité de quelques huiles minérales neuves pour différents P_H de la solution aqueuse.**

On sait que selon H. Weiss et E. Vellinger (5) les courbes de tension interfaciale des huiles minérales se classent dans deux catégories. La première comprend les courbes parallèles à l'axe des abscisses et la seconde celles plongeant rapidement pour les P_H élevés.

En examinant diverses séries d'huiles d'un degré de raffinage différent obtenues à partir de mêmes huiles brutes, nous avons pu constater que l'émulsibilité est d'autant plus grande que le raffinage est moins poussé. Nous avons vu qu'on peut distinguer également deux catégories de courbes, comme pour la tension interfaciale. Les courbes d'émulsibilité correspondant à des huiles surraffinées, qui ne renferment pas de produits actifs, entrent dans la première catégorie. Ces courbes sont presque parallèles à l'axe des abscisses. La deuxième catégorie comprend les courbes qui plongent plus ou moins rapidement vers l'axe des abscisses aux P_H élevés, suivant la nature et la concentration des produits actifs contenus dans l'huile. Pour les P_H bas et moyens ces courbes d'émulsibilité sont à peu près parallèles à l'axe des abscisses. Elles ne commencent à s'en écarter que dans la région alcaline. Ce changement de direction se produit à un P_H d'autant plus bas que l'huile est moins raffinée. Dans les régions de P_H faibles et moyens les différences d'émulsibilité sont peu nettes. Pour les constater il faut opérer sur une quantité d'émulsion assez grande. Les différences constatées aux P_H bas pour quelques séries de courbes sont en parties dues aux différences de densité des huiles. En effet pour la série suivante (fig. 16) les densités sont :

HUILES.	$D_{20°}$.
A.....	0,857
B.....	0,880
C.....	0,885

Pour les P_H faibles et moyens les variations d'émulsibilité dues aux différences de densité peuvent être de l'ordre de celles dues aux différences de tension interfaciale.

Par le raffinage, les huiles deviennent de moins en moins émulsibles et leurs courbes passent finalement de la seconde catégorie à la première.

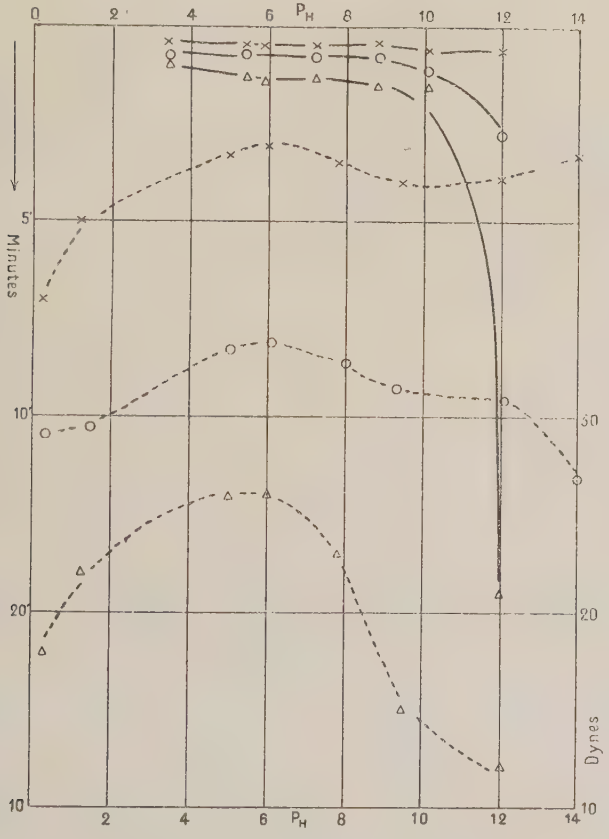

Fig. 16.
Tension interfaciale et émulsibilité en fonction du P_H
Huiles d'un degré de raffinage différent obtenues à partir du même brut.

× A : Huile surraffinée.
○ B : Huile moyennement raffinée.
Δ C : Huile peu raffinée.

——— Émulsibilité.

- - - - - - - - - Tension interfaciale.

Tout comme pour la tension interfaciale la vitesse de désémulsibilité varie avec le raffinage. Les courbes de tension interfaciale

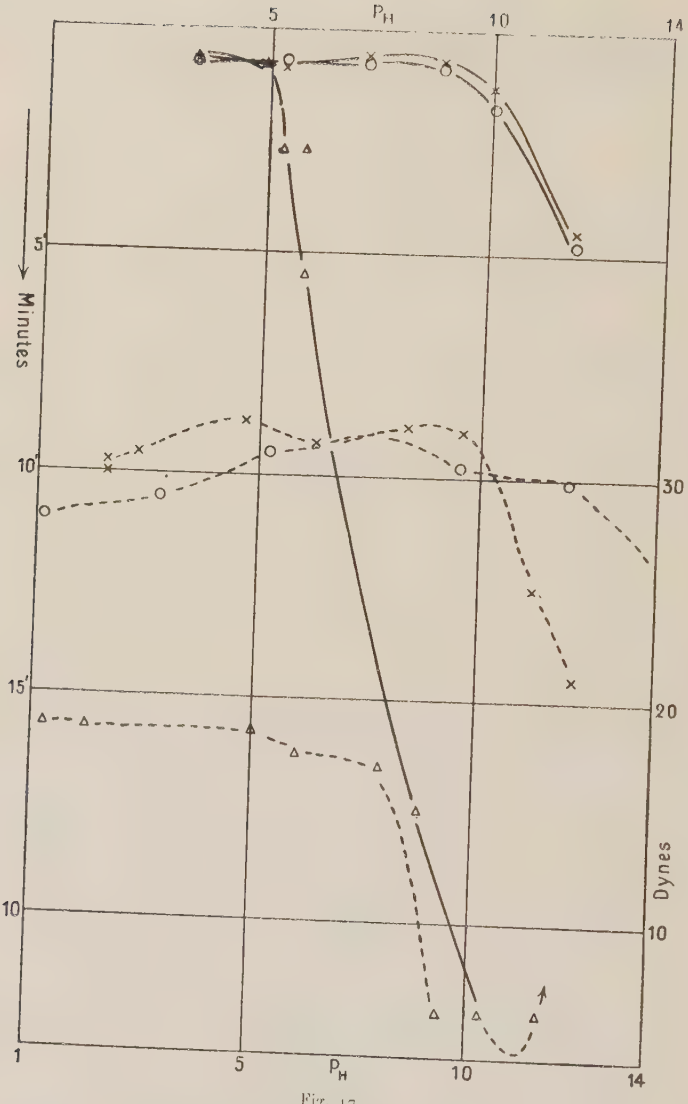

Fig. 17.

Tension interfaciale et émulsibilité en fonction du P_H.
Huiles d'un degré de raffinage différent obtenues à partir du même brut.

Émulsibilité.

Tension interfaciale.

passent de la seconde catégorie à la première en traversant les différents stades intermédiaires. Ces stades intermédiaires ne sont pas distingués de la même façon par la méthode d'émulsibilité. D'après l'émulsibilité, les huiles appartenant à un stade intermédiaire, et dont les courbes de tension interfaciale sont semblables à celles des huiles surraffinées, sont classées parmi celles de la deuxième catégorie de meilleure qualité, c'est-à-dire qu'elles plongent peu aux P_H élevés. Les courbes de tension interfaciale en cloche correspondent à des huiles classées nettement par la méthode d'émulsibilité parmi celles de la deuxième catégorie. Mais en considérant le classement des huiles d'après chacune des deux méthodes on constate qu'il y a pratiquement coïncidence (fig. 16 à 19).

La tension interfaciale et l'émulsibilité varient donc bien parallèlement en fonction de la concentration des produits actifs. Ces produits actifs contenus dans l'huile sont certainement de nature variée, mais ils sont composés en grande partie de produits acides. Nous avons essayé de voir comment l'allure des courbes de tension interfaciale et d'émulsibilité change par addition d'acide oléique à l'huile bien raffinée. Les courbes de tension interfaciale et d'émulsibilité de cette huile sans addition d'acide oléique, appartiennent à la première catégorie. L'addition de 0,05 p. 100 d'acide oléique les font passer dans la deuxième catégorie. Cependant il est à remarquer que l'abaissement de la tension interfaciale est surtout important au-dessus de P_H 7. Il est faible pour des P_H moyens. Le maximum de la tension interfaciale est assez élevé 34 dynes à P_H 6. Deux autres huiles ont fourni des courbes de tension interfaciale tout à fait analogues aux précédentes. Le maximum de la tension interfaciale est situé aux environs de 36 à 38 dynes. Les courbes d'émulsibilité se classent dans la deuxième catégorie comme d'ailleurs celles de tension interfaciale. Il faut remarquer que le maximum de la tension interfaciale à P_H 6 est élevé. En outre, l'aspect même des huiles ne permettait pas de les classer parmi celles de mauvaise qualité. Or nous avons trouvé 0,025 p. 100 de cendres. Il est donc vraisemblable que ces huiles avaient subies un bon raffinage mais que le lavage à l'eau avait sans doute été insuffisant (fig. 19, 20).

Une séries de dix huiles dont les courbes de tension interfaciale en fonction du P_H étaient peu différentes n'ont pas donné des différences d'émulsibilité. Aucun classement n'était possible d'après les résultats d'émulsibilité. La méthode de tension inter-

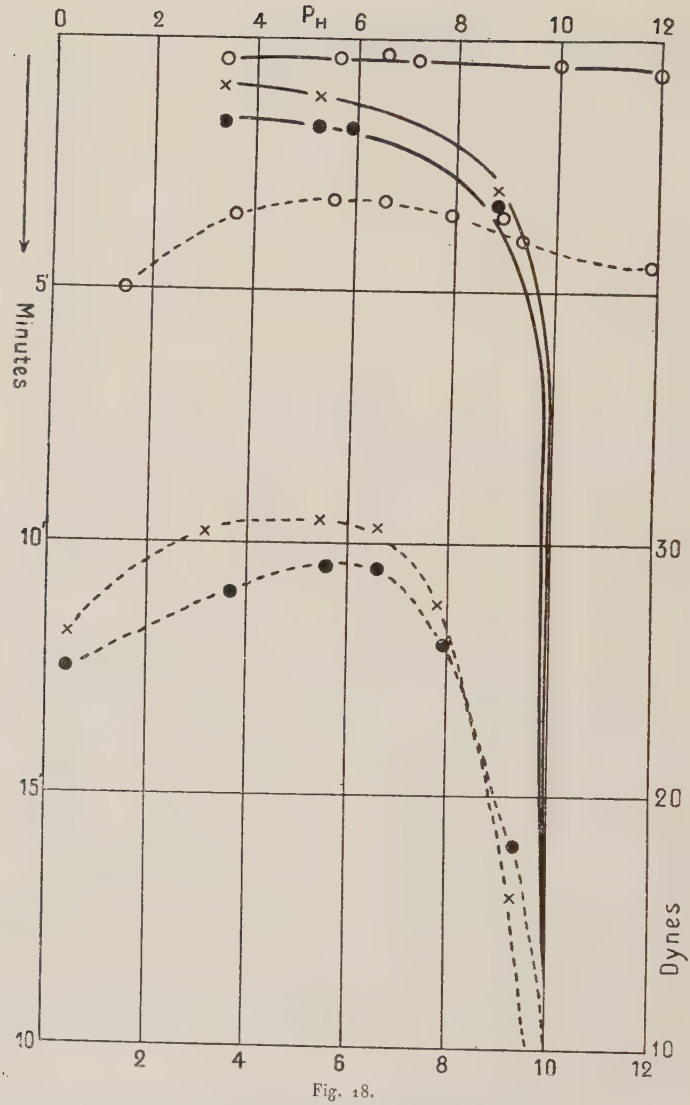

Fig. 18.

Tension interfaciale et émulsibilité en fonction du P_H.
Huiles d'un degré de raffinage différent obtenues à partir du même brut.

——— Émulsibilité.
- - - - - - - - - Tension interfaciale.

faciale étant bien plus précise que la méthode d'émulsibilité, permet déjà de mieux distinguer ces différentes huiles.

Un exemple de quatre huiles visqueuses d'origine américaine et de différentes viscosités, montre encore le parallélisme entre les deux phénomènes. Pour supprimer l'influence de la différence de viscosité nous avons réduit la viscosité à la même valeur 0,35 à 0,4 poises, ainsi que la densité à 0,894-0,897 à 20°. Les courbes de désémulsibilité ne présentent qu'une faible chute vers l'axe des abscisses pour les P_H élevés. Elles sont peu différentes. Les courbes de tension interfaciale sont de même peu différentes et sensiblement parallèles à l'axe des abscisses. Elles sont situées entre 25 et 30 dynes. Elles appartiennent donc à un stade intermédiaire.

II. — Comparaison de la tension interfaciale et de l'émulsibilité d'huiles minérales altérées en service pour différents P_H de la solution aqueuse.

Les huiles minérales en service, en contact prolongé avec des métaux, des impuretés diverses et avec l'air à une température d'environ 50°, subissent un effet d'altération. Cette altération est plus ou moins rapide et plus ou moins poussée suivant les propriétés physico-chimiques des huiles. Les réactions d'altération donnent naissance à des produits d'oxydation et de polymérisation qui ont une répercussion sur la tension interfaciale. H. Weiss et E. Vellinger ont montré que l'altération a une influence considérable sur la forme des courbes de tension interfaciale en fonction du P_H ainsi que sur leurs propriétés émulsives (fig. 21, 22, 23, 24).

Nous avons étudié l'émulsibilité de ces huiles après avoir réduit la viscosité à 0,35 et la densité à 0,894 environ. En examinant les figures on constate qu'au fur et à mesure de l'altération, les courbes de tension interfaciale subissent une translation parallèle à l'axe des abscisses. Cette translation est beaucoup moins accentuée pour les courbes de désémulsibilité que pour les courbes de tension interfaciale. En outre les courbes plongent de plus en plus vers les P_H bas à mesure que le temps de l'altération augmente. Dans certains cas nous avons observé que les courbes de désémulsibilité ne se classent pas dans le même ordre que les courbes de tension interfaciale correspondantes.

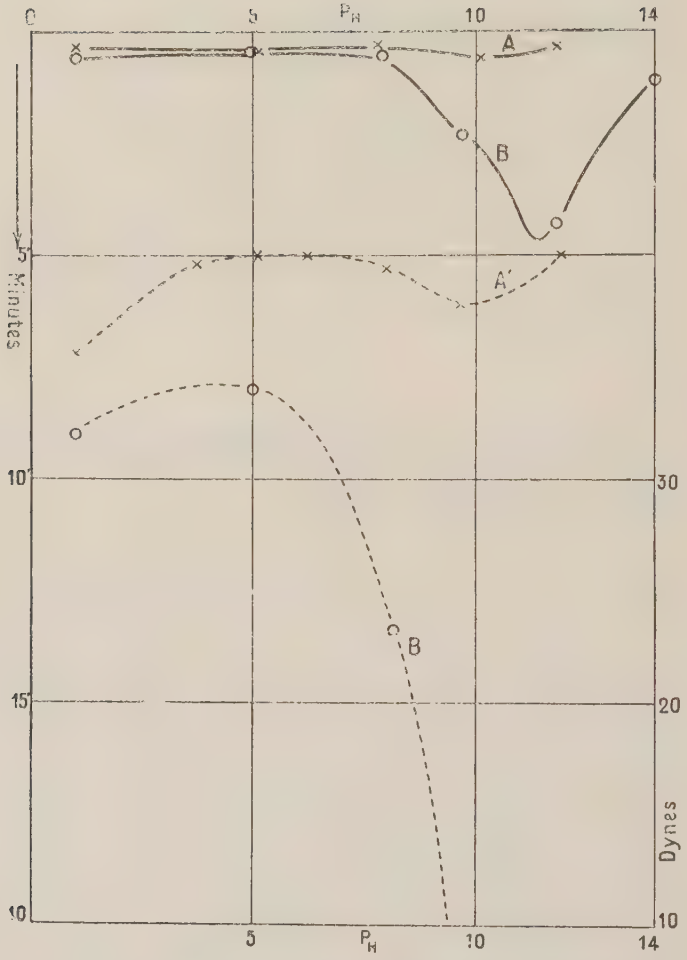

Fig. 19.

Tension interfaciale et émulsibilité en fonction du P_H d'une huile surraffinée à 0.05 p. 100 d'acide oléique.

Courbes A et A' : sans addition d'acide.
Courbes B et B' : après addition d'acide.

——— Émulsibilité.
- - - - - - - - - Tension interfaciale.

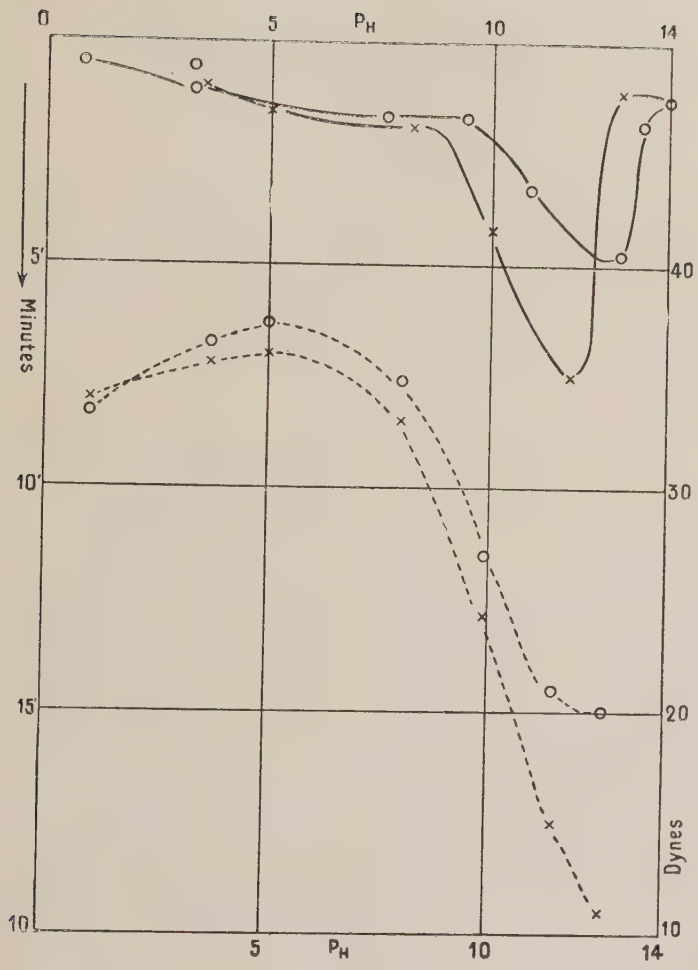

Fig. 20.

Tension interfaciale et émulsibilité de deux huiles bien raffinées à chute rapide de la tension interfaciale pour les P_H élevés.

——————— Émulsibilité.

- - - - - - - - - Tension interfaciale.

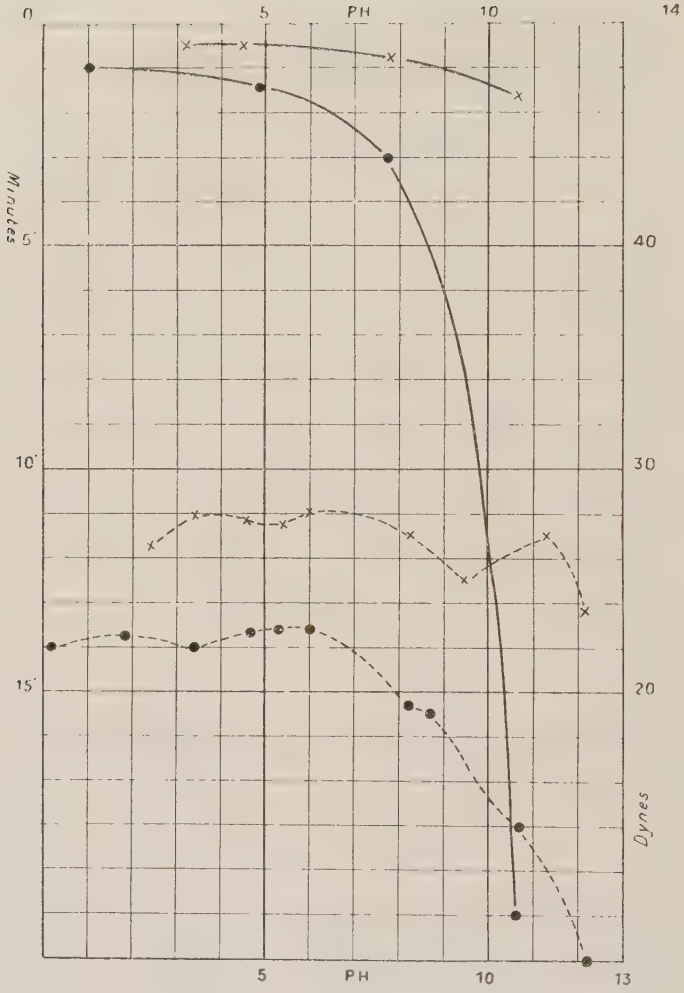

Fig. 121.

Influence de l'altération en service sur la tension interfaciale et l'émulsibilité de l'huile pour turbine T.

× Huile vierge.

○ Huile après 100 h.

——— Émulsibilité.

- - - - - - - - - Tension interfaciale.

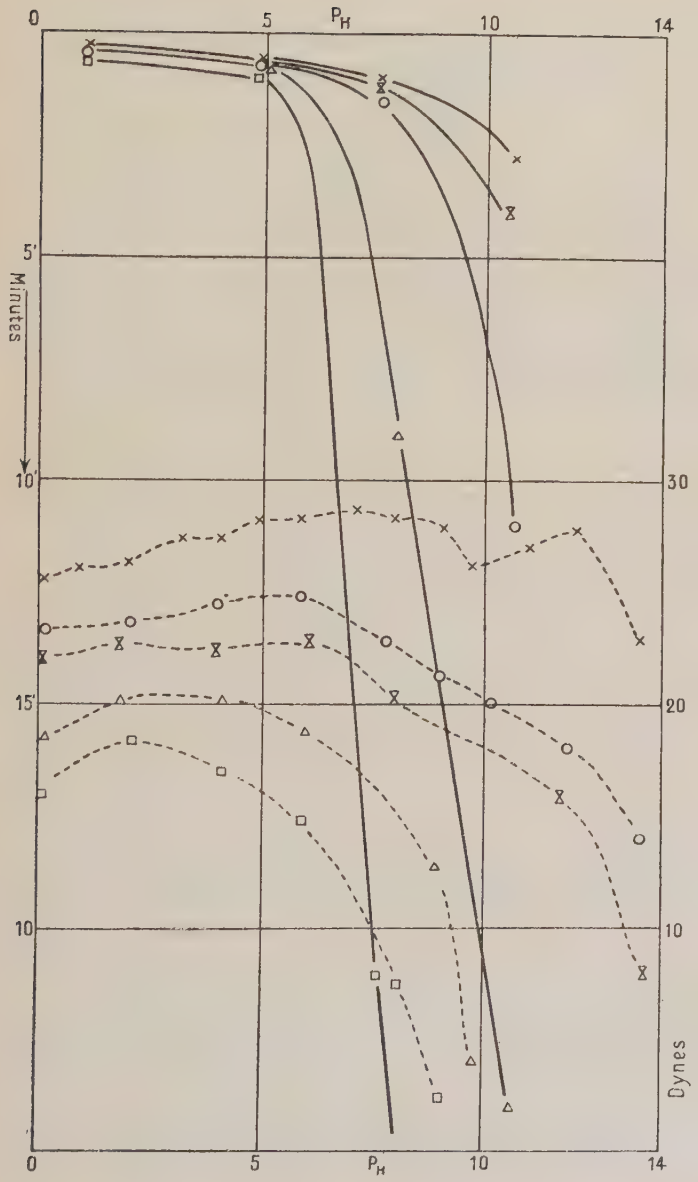

Fig. 22. — Influence de l'altération en service sur la tension interfaciale et l'émulsibilité de l'huile pour turbine M.

× Huile vierge.
● Après 100 heures de service.
⧖ Après 300 heures de service.
Δ Après 600 heures de service.
□ Après 1000 heures de service.
——— Émulsibilité.
- - - - - - Tension interfaciale.

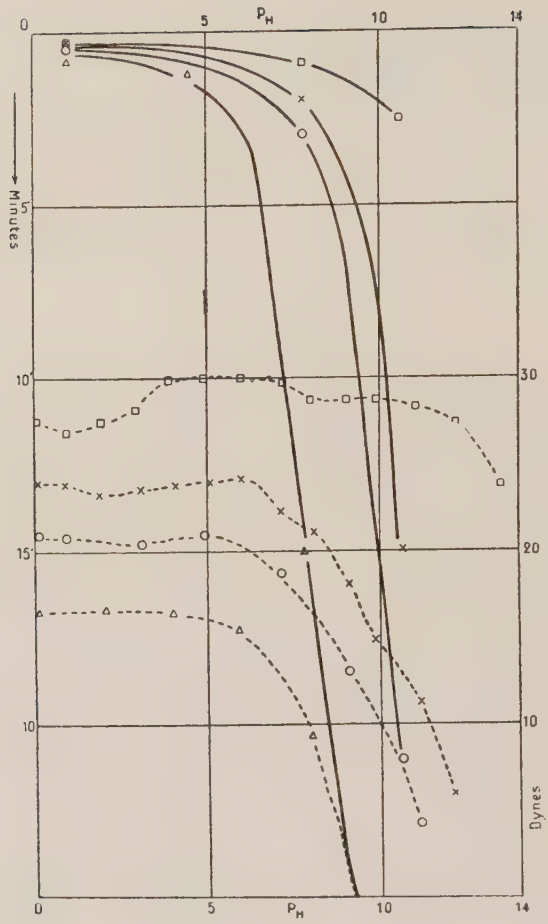

Fig. 23.

Influence de l'altération en service sur la tension interfaciale et l'émulsibilité de l'huile pour turbine B.

□ Huile vierge.
× Après 100 heures de service.
○ Après 300 heures de service.
Δ Après 600 heures de service.

——— Émulsibilité.
- - - - - - - - - - Tension interfaciale.

III. — Tension interfaciale et émulsibilité d'huiles minérales altérées artificiellement (*).

Étant donné les variations parallèles de la tension interfaciale et de l'émulsibilité constatées pour les différentes huiles neuves ainsi que pour les huiles altérées en service, il nous a paru intéressant de suivre également l'altération artificielle avec les deux méthodes. L'altération artificielle a été effectuée dans le dispositif Weiss-Salomon. La température d'altération était de 115°. Les huiles ont été soumises à des durées de chauffage variables. La coloration de ces huiles devenait de plus en plus foncée à mesure que la durée du chauffage augmentait sans donner lieu à une apparition nette de dépôt. Après une durée de chauffage de vingt-quatre heures la coloration était d'un rouge brun très foncé, presque opaque. Cependant aucune formation nette de dépôt n'a pu être constatée. Pour effectuer les essais d'émulsibilité nous avons dilué les différents échantillons avec un mélange xylène-éther de pétrole pour réduire leur viscosité à 0,35-0,4 poises ainsi que la densité à 0,894-0,897. Les mesures de tension interfaciale ont été faites également sur ces échantillons à viscosité réduite.

En suivant les variations de la tension interfaciale et de l'émulsibilité avec l'altération on constate qu'elles ne sont pas toujours régulières (fig. 25, 26). Au début de l'altération pour quatre à cinq heures de chauffage environ, la tension interfaciale diminue assez rapidement.

En continuant à augmenter la durée de chauffage, la tension interfaciale diminue moins rapidement. Pour l'huile M la tension interfaciale à P_H 10 diminue rapidement pendant les premières heures de chauffage. Elle est déjà égale à zéro après quatre heures de chauffage. L'huile T se comporte en gros comme les huiles B et C.

Or en examinant l'émulsibilité, elle suit de très près les variations de la tension interfaciale. Nous avons fait les mêmes séries d'essais sur des huiles pour turbine de meilleures qualités et moins visqueuses, ainsi que sur un certain nombre d'huiles

* Les valeurs de la tension interfaciale à différents P_H des huiles B. M. O. neuves et altérées en service ont été publiées par H. Weiss et E. Vellinger : *Ann. Off. nat. Comb. liq.*, 1929, p. 672 et 675.

Fig. 24. — Influence de l'altération artificielle sur la tension interfaciale et l'émulsibilité de l'huile pour turbine B.

□ Huile vierge.
Δ Après 2 heures 30' d'altération.
✕ Après 4 heures d'altération.
× Après 7 heures 30' d'altération.
◐ Après 14 heures d'altération.
● Après 17 heures d'altération.
○ Après 24 heures d'altération.

——— Émulsibilité.
- - - - - - - Tension interfaciale.

pour transformateur. La vitesse de désémulsification et la tension interfaciale diminuent rapidement pendant les six premières heures de chauffage. Puis elles diminuent moins rapidement. Pour les huiles de très mauvaise qualité, la tension interfaciale et la vitesse de désémulsification décroissent rapidement.

Ces observations nous montrent que la tension interfaciale suit de très près l'émulsibilité. Quoique l'allure des courbes de tension interfaciale et d'émulsibilité des huiles altérées en service et artificiellement soit semblable nous ne pouvons pas encore nous prononcer sur la forme de cette fonction.

L'allure des courbes des huiles altéres en service est bien plus atténuée que celle des courbes obtenues par l'altération artificielle. Ceci s'explique déjà par le fait que dans l'altération artificielle on opère à 115° tandis que dans la pratique les huiles atteignent à peine une température de 50° à 60° environ. Cette différence de température peut influencer d'une façon relative les différentes réactions produisant l'altération.

Une comparaison entre l'altération en service et l'altération artificielle n'est pas très simple. En comparant les courbes d'émulsibilité et de tension interfaciale des huiles altérées en service on constate que l'ordre de classement est quelquefois différent de celui obtenu par l'altération artificielle. La tendance à la formation d'émulsions des huiles pour turbines à vapeur en cours de service dépend en grande partie de l'altérabilité de l'huile. La facilité de formation d'émulsion dépend certainement des propriétés physico-chimiques des huiles et non moins du fonctionnement même de la turbine. Il est naturel que des huiles mal raffinées s'altèrent plus rapidement, pour donner lieu à des émulsions stables, que les huiles bien raffinées. Cependant l'état de fonctionnement de la turbine y joue un grand rôle. En effet on a pu constater qu'une même huile employée dans deux turbines différentes peut s'altérer de façon différente dans chaque turbine. Il arrive qu'au bout de peu de temps il se forme dans l'une des turbines une émulsion stable tandis que dans l'autre il ne s'en forme pas. Cette différence de comportement de l'huile peut être causée par le fait que dans l'une des turbines il y a une fuite de vapeur notable. D'autre part une fuite des réfrigérants provoque des rentrées d'eau souillée d'impuretés diverses et la plupart du temps alcalines. En outre des élévations de température, temporaires ou locales accélèrent encore les réactions d'altération.

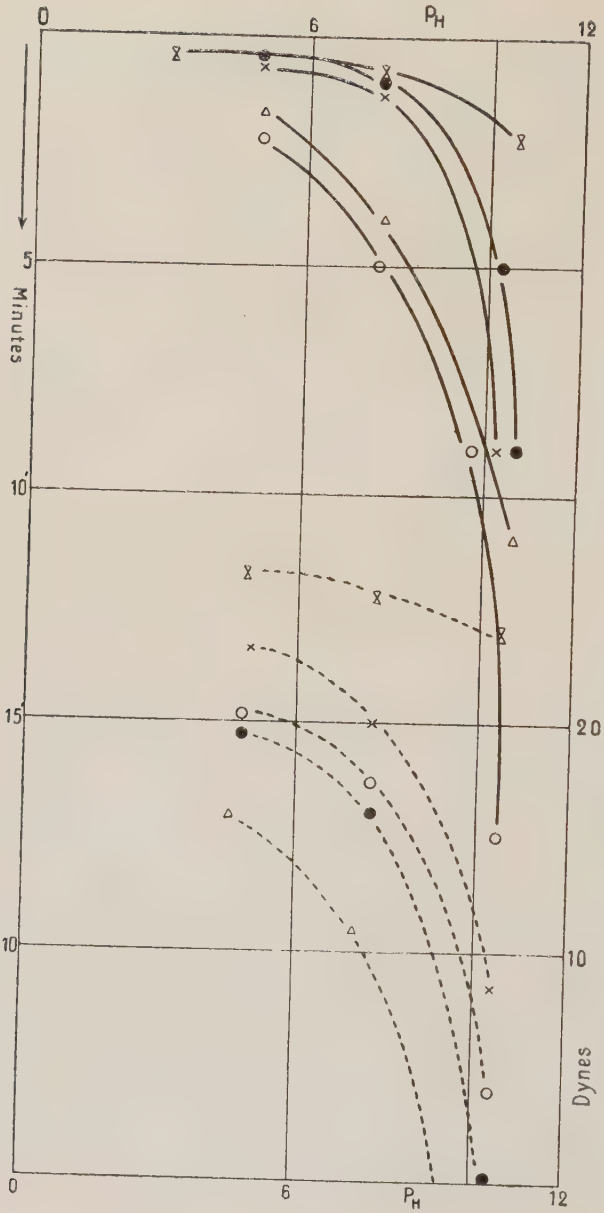

Fig. 25. — Influence de l'altération artificielle sur la tension interfaciale et l'émulsibilité de l'huile pour turbine O.

⧖ Huile vierge.
○ Après 4 heures d'altération.
× Après 7 heures 30' d'altération.
● Après 17 heures d'altération.
Δ Après 24 heures d'altération.

——— Émulsibilité.
- - - - - - Tension interfaciale.

Ces considérations montrent qu'il est délicat de comparer *a priori* les courbes d'altération en service avec les courbes d'altération artificielle. Toutes choses égales d'ailleurs, l'allure des phénomènes d'altération semble être sensiblement le même dans les deux cas. Pour comparer utilement l'altération en service avec l'altération artificielle il faudrait faire des essais sur des échantillons d'huiles d'une turbine dont l'état de fonctionnement est contrôlé périodiquement. Ce qui permettrait de s'assurer, au moins dans une certaine mesure, de la régularité de l'altération en service.

CONCLUSIONS.

Pour étudier la vitesse de désémulsification il importe de se placer toujours dans des conditions permettant de n'avoir affaire qu'à un seul type d'émulsion. Pour cela il faut choisir le rapport huile-solution aqueuse de façon à ce qu'il ne se trouve pas dans la zone de transition et en outre, agiter à une vitesse suffisante.

Pour obtenir des résultats correspondant réellement aux propriétés émulsives des huiles, il est indispensable de réduire la viscosité et la densité à des valeurs uniformes.

La stabilité des émulsions dépend des propriétés physico-chimiques des huiles La vitesse de désémulsification augmente avec le raffinage.

La vitesse de désémulsification des émulsions diminue à mesure que le P_H augmente jusqu'à une région critique de P_H située aux environs de P_H 11. A partir de cette région, juspu'à P_H 14, la soude joue le rôle d'un antiémulsif.

La stabilité des deux types d'émulsion diminue à mesure que la concentration du ClNa et ClK dans le tampon augmente. Cette influence de sels neutres est d'autant plus intense que l'huile est plus émulsible.

La vitesse de désémulsification des deux types d'émulsion augmente avec la température.

Cette méthode d'émulsibilité, appliquée comme il a été indiqué, est susceptible de fournir de bons résultats.

La facilité de formation des émulsions, en particulier des émulsions solution aqueuse-huile, croît avec l'abaissement de la tension interfaciale. La relation entre la tension interfaciale et l'émulsibilité des huiles minérales mentionnée par MM. H. Weiss et E. Vellinger est confirmée. Cependant il y a une limite de P_H de la solution aqueuse au-dessus de laquelle ces deux facteurs varient en sens contraire. Cette limite est située aux environs de P_H 11.

La tension interfaciale et l'émulsibilité varient parallèlement en fonction du degré de raffinage, de l'altération en service et de l'altération artificielle des huiles.

La tension interfaciale aux P_H bas et moyens est plus sensible aux variations des propriétés de l'huile que la méthode d'émulsibilité. Pour les forts P_H l'émulsibilité est aussi sensible que la tension interfaciale.

La méthode des tensions interfaciales est susceptible de donner des renseignements bien plus complets sur l'état d'une huile en général et surtout sur les propriétés émulsives, que la méthode d'émulsibilité.

La méthode d'émulsibilité, appliquée telle que nous l'avons indiquée, quoique bien plus précise que celles dont on se servait jusqu'à présent, n'est cependant pas une méthode pratique et simple ponr les services des laboratoires industriels.

Elle est dépassée de loin, en simplicité et précision, par la méthode des tensions interfaciales, comme les essais de comparaison l'ont bien montré. Cette méthode est basée sur la détermination d'une constante physique.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

1. L. Archbutt et R. M. Deeley ; Bryan.
   Ext. Technologic Papers of the Bureau of Standards, 86, par Winslow H. Herschel, p. 5.
2. Bryan et Conradson, *J. of Ind. and Eng. Chem.,* 19, p. 308 (1917).
3. Staeger, *Petrol. Ztsch.,* 2 t., p. 605 (1930).
   Staeger et Bohnenblust, *Archiv für Wärmewirtschaft und Dampfkesselwesen. Über Dampfturbinen Oel.,* Heft 11, p. 349-356 (1927); Heft 2, p. 59-63 (1928).
   Rogers et Millers, *J. of. Ind. and Eng. Chem.,* 19, p. 308 (1917).
4. Winslow H. Herschel, *Technologic Papers of the Standards,* 86.
5. H. Weiss et E. Vellinger, *Ann. off. Nat. Comb. liqu.,* p. 680 et 653 (1929).
6. Glayton, *Theorie der Emulsionen.*
   F. G. Donnan et H.-E. Potts, *Koll. Ztsch.,* 7, p. 208 (1910); *Ztsch. Phys. Chem.,* 31, p. 42 (1899).
   Wilder D. Bancroft, *Chem. Ztt.,* 11, p. 840 (1913).
   T. Roland Briggs et Hugo F. Schmidt, *Chem. Ztt.,* I, p. 2153 (1925); II, p. 258 (1915); IV, p. 764 (1920).
   Raphael Ed. Liesegang, *Ztsch. Dtsch. Oel u. Fettin,* 40, p. 501, 18 août; p. 517, 25 août; p. 534, 1er septembre; p. 549, 8 septembre 1921; *Chem. Ztt.,* III, p. 836, 1921.
   Mollie G. White et J. W. Marden, La tension superficielle de certaines solutions de savons et leur émulsibilité, *Chem. Ztt.,* III, p. 836 (1921).
   Kenzo Hattori et Inichi Kani, *Chem. Ztt.,* II, p. 1632 (1927).
7. D.-M. Simm, *Chem. Ztt.,* II, p. 1303 (1926).
8. W. Schindler, *Chem. Ztt.,* II, p. 1632 (1927).
9. R. Ch. Smith, *Chem. Ztt.,* II, p. 1875 (1927).
10. *Koll. Ztsch,* 49, p. 301 (1929).
11. S.-E. Sheppard : Émulsification par adsorption à une interface huile, eau, *Chem. Ztt.,* III, p. 1050 (1921).
    E. Vellinger et L. Hemmer, Adsorption des matières colorantes par les émulsions, *Ann. Off. Nat. des Comb. liqu.,* p. 295-306 (1930).
12. William Seifriz, *Chem. Ztt.,* II, p. 1511 (1925); I, p. 207 (1924); II, p. 641 (1924).
    R. Minakami, *Chem. Ztt.,* II, p. 642 (1925).
    Ghosch et N.-R. Dhar, *Chem. Ztt.,* I, p. 3388 (1926); II, p. 1513 (1925).
13. T.-R. Briggs, *Chem. Ztt.,* I, p. 722 (1922); *J. Ind. and. Eng. Chem.,* 13, p. 1008 (1921).
    H. Bechhold, L. Dede et L. Reiner, *Koll. Ztsch.,* 28, p. 6 (1921).
    A.-J. Scarlet, W.-L. Morgan Hildebrand, *Chem. Ztt.,* II, p. 2440 (1927).
    S. Kramer, *Koll. Ztsch.,* 31, p. 149.

14. Wa. Ostwald, *Koll. Ztsch,* 6, p. 131; 47, p. 131.
Rabindra Prasad Sanyal et Shridhar Sauvottam Joshi, *Chem. Ztt.,* III, p.691 (1922).
Parson et Wilson, *J. Ind. and Eng. Chem.,* 13, p. 1116 (1926).
Shanti Swarnpa Bhatnagar, *Chem. Ztt.,* I, p. 165 et 757 (1921); III, p. 981; I, p. 666-993-1350-1955 (1922).
15. J.-C. Krantz et Neill E. Gordon, *Chem. Ztt.,* II, p. 2166 (1929); I. p. 2891 (1926).
Sherrik, *Chem. Ztt.,* IV, p. 56 (1922); *J. Ind. and. Eng. Chem.,* 12, p. 134.
Spencer Umfreville Pickering, *Koll. Ztsch.,* 7, p. 11.
16. Parsons, *Chem. Ztt.,* I, p. 722 (1922); *J. Ind. and. Eng. Chem.,* 13, p. 1008 (1921).
Bhatnagar, *J. Phys. Chem.,* 25, p. 735 (1921).
E. Vellinger : Influence des sels neutres sur la tension interfaciale, *Ann. Off. Nat. Comb. liqu.,* 2, p. 283 (1930).
17. R. Schulz : Sur la répartition des substances superficiellement actives entre l'eau et les solvants organiques, *Chem. Ztt.,* II, p. 1840 (1925).
18. Schridhar Sarvottam Joshi : Viscosité des émulsions, *Chem. Ztt.,* II, p. 643 (1925).
19. Otto Lange, *Technik der Emulsionen.*

SECONDE THÈSE.

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ.

ÉTUDE DE LA CONSTITUTION DU CAOUTCHOUC.

Vu et approuvé :

Strasbourg, le 20 avril 1931.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

E. ROTHÉ.

Vu et permis d'imprimer :

Strasbourg, le 21 avril 1931.

Le Recteur de l'Académie,
Président du Conseil de l'Université,

Ch. PFISTER.

IMPRIMERIE NATIONALE. — J. 9-32.